



Pirólise de resíduos da atividade pesqueira

Daniele Perondi¹, Christian Manera², Gabriela Carvalho Collazzo³, Guilherme Luiz Dotto⁴ e Marcelo Godinho⁵

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) (dani.perondi@gmail.com)

²Universidade de Caxias do Sul (UCS) (cmanera1@ucs.br)

³Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) (gabrielacollazzo@gmail.com)

⁴Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) (guilherme_dotto@yahoo.com.br)

⁵Universidade de Caxias do Sul (UCS) (mgodinho@ucs.br)

Resumo

Os recursos pesqueiros marítimos, costeiros e continentais constituem importante fonte de renda, geração de trabalho e alimento. Contudo, os resíduos gerados durante o beneficiamento do pescado podem representar mais de 50% da matéria-prima utilizada. O processo de pirólise é uma alternativa para a produção de produtos de valor agregado, entre eles um *char* rico em carbono que pode ser utilizado como um adsorvente. No presente trabalho foram conduzidos experimentos de pirólise de resíduos de escama de tainha para a determinação do rendimento em produtos (*char*/óleo/gás não-condensável), bem como a avaliação das propriedades dos referidos produtos gerados durante o processo. Os resultados mostraram que o *char* e o gás não-condensável foram os produtos de maior rendimento (43,14 e 46,64 %, respectivamente). O composto predominante na fase gás foi o hidrogênio (H₂). A hidantoína é o principal constituinte da fração líquida (óleo) obtida nos experimentos. O *char* produzido apresentou área superficial específica de 94,51 m²/g, indicando o seu potencial como adsorvente.

Palavras-chave: Escama de peixe. Pirólise. Adsorvente.

Área Temática: Energia e energias renováveis

Pyrolysis of waste from fishing activity

Abstract

Marine, coastal and continental fisheries are an important source of income, work and food. However, waste generated during fish processing may account for more than 50% of the raw material used. The pyrolysis process is an alternative for the production of value-added products, including a carbon rich char that can be used as an adsorbent. In the present work, pyrolysis experiments of mulch scale residues were carried out to determine the product yield (char/oil/non-condensable gas), as well as the properties evaluation of the products generated during the process. The results showed that char and non-condensable gas were the products of higher yield (43.14 and 46.64%, respectively). The predominant compound in the gas phase was Hydrogen (H₂). Hydantoin is the main constituent of the liquid fraction (oil) obtained. The char produced had a specific surface area of 94.51 m²/g, indicating its potential as an adsorbent.

Key words: Fish scales. Pyrolysis. Adsorbent material.

Theme Area: Energy and renewable energies.



1 Introdução

A Pesca é uma das atividades produtivas mais antigas da humanidade. Os recursos pesqueiros marítimos, costeiros e continentais constituem importante fonte de renda, geração de trabalho e alimento (RODRIGUES, 2013).

No processo de beneficiamento do pescado, os peixes são inicialmente selecionados por tamanho, sendo posteriormente lavados e submetidos ao processo de congelamento. Após esta etapa inicial, os peixes são comercializados inteiros, eviscerados com cabeça ou fracionados em filés/lâminas. Os resíduos gerados durante o beneficiamento do pescado (cabeça, vísceras, nadadeira, cauda, coluna vertebral, barbatana, escamas e restos de carne) podem representar mais de 50% da matéria-prima utilizada, variando conforme as espécies e o seu processamento (FELTES et al., 2010).

A gestão inadequada do material residual da cadeia produtiva do pescado tem influência direta sobre a sustentabilidade da cadeia produtiva, uma vez que diminui a sua lucratividade (CATCHPOLE & GRAY, 2010).

De acordo com Rodrigues (2013), a quantidade significativa de resíduos orgânicos produzidos durante as diversas etapas da cadeia produtiva da pesca, é constituída de matéria-prima de alta qualidade, a qual pode ser utilizada para diversos subprodutos. O autor reporta como alternativa sustentável de reaproveitamento dos resíduos pesqueiros, a fabricação de farinha de peixe e, a fabricação de linguças, *fishburguers*, caldos e iscas de peixe.

Neste contexto, a produção de materiais adsorventes também se apresenta como uma alternativa para o reaproveitamento dos resíduos pesqueiros, especialmente dos resíduos de escama de tainha. Para tal, um dos processos utilizados na obtenção de um material carbonoso poroso de alta qualidade e alto valor agregado é a pirólise. Durante a pirólise, a matéria orgânica é decomposta em três produtos: sólido carbonoso (*char*), líquida (óleo) e um gás não-condensável. Assim, a contribuição científica deste trabalho está na determinação do rendimento e na avaliação das propriedades dos produtos gerados durante a reação de pirólise dos resíduos de escama de tainha.

2 Materiais e Métodos

As escamas de tainha foram obtidas em criadores de peixes de água doce da região central do Rio Grande do Sul. Posteriormente, foram transportadas e armazenadas na temperatura de -18 °C. Uma etapa de lavagem e remoção manual das impurezas foi conduzida, seguida pela secagem em estufa até a temperatura de 60 °C por 48 h. Em seguida, as amostras foram cominuídas em um moinho de facas até a granulometria menor do que 1 mm. Finalmente, as amostras tratadas foram armazenadas na temperatura de - 4 °C para posterior caracterização e processamento.

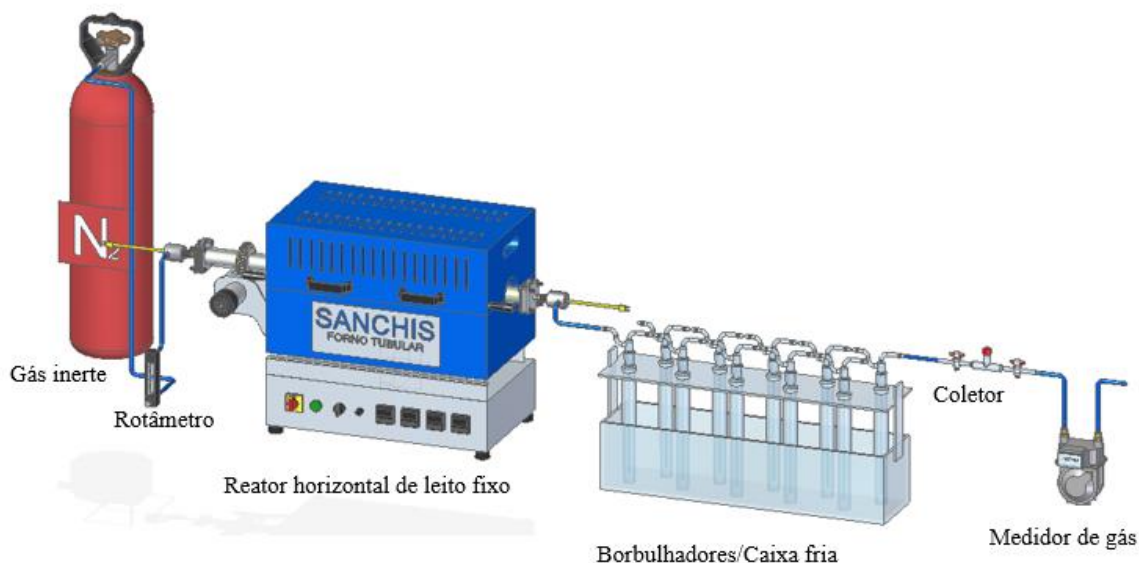
Para a caracterização das amostras, foi conduzida a análise imediata (determinação dos teores de umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo) seguindo os procedimentos descritos nas normas NBR8293, NBR8290, NBR8289 e NBR8299.

Os ensaios de pirólise foram conduzidos em um reator de bancada (Figura 1), que opera em sistema batelada. Uma descrição detalhada deste equipamento foi reportada recentemente por (PERONDI et al., 2017) e por (ZAZYCKI et al., 2018). Os ensaios foram conduzidos na presença de um gás inerte (N₂), e com a utilização de uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹. Em todos os experimentos foi utilizada uma isoterma de 60 min após ser atingida a temperatura final (800 °C). A condensação dos vapores de pirólise foi conduzida segundo a norma CEN BT/TF 143 (adaptada). Foram utilizados dez borbulhadores associados em série. Em cada experimento foram adicionados 100 mL de álcool isopropílico em cada borbulhador, com exceção do primeiro e do último (vazios). Todos os borbulhadores foram acondicionados em uma caixa fria (banho de gelo, sal e álcool isopropílico). A amostragem



do gás não-condensável foi realizada fazendo-se uso de coletores.

Figura 1. Sistema utilizado durante o processo de pirólise.



As amostras de gás não-condensável foram coletadas na região não-isotérmica (500, 600, 700 e 800 °C) e na região isotérmica (15, 30 e 60 minutos após ser atingida a temperatura final). O reator foi então resfriado com nitrogênio (N_2) até temperatura ambiente e o sólido formado foi coletado, pesado e armazenado para posterior análise de área superficial específica e tamanho de poros em um analisador da marca Quantachrome Instruments, modelo Nova 1200e. A área superficial específica foi determinada pelo método de BET e a distribuição dos poros foi determinada pela teoria funcional da densidade (*Density Functional Theory* - DFT).

A análise dos gases não-condensáveis (fração gasosa) foi realizada em um Cromatógrafo Gasoso, da marca Dani Master GC, provido de Detector por Condutividade Térmica. Uma coluna capilar da Supelco® Analytical, modelo Carboxen™ 1006, com comprimento de 30 m, 0,53 mm de diâmetro interno e 30 μ m de espessura de filme foi utilizada.

A análise dos vapores condensáveis (óleo) foi realizada em um cromatógrafo gasoso acoplado a um detector seletivo de massas (Hewlett Packard: 6890/MSD5973), equipado com o software HP Chemstation e espectroteca Wiley 275. Foi utilizada uma coluna capilar de sílica fundida HP-Innowax com comprimento de 30 m, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,50 mm de espessura de filme.

3 Resultados e Discussão

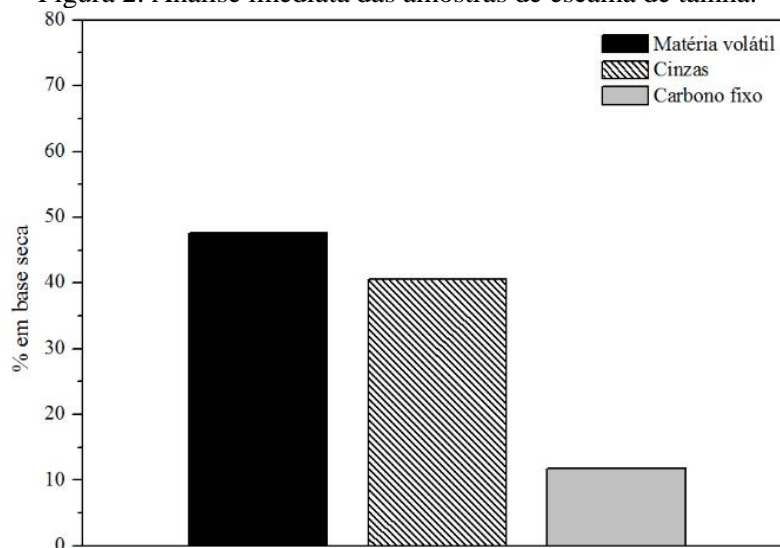
Na Figura 2 estão apresentados os resultados da análise imediata (matéria volátil, cinzas e carbono fixo) da amostra estudada (escama de tainha). É possível verificar que a amostra apresentou um teor de cinzas de 40,56 % (massa). Para fins de comparação, Melo (2017) reportou um teor de cinzas de 28,39 % para uma amostra de escama de tilápia. Segundo o autor, o elevado teor de cinzas encontrado nas escamas é atribuído às frações minerais da fase inorgânica, cujo estão relacionadas a presença de hidroxiapatita, que se encontra estruturalmente unida ao colágeno. Valores similares aos obtidos neste trabalho foram reportados pelos seguintes pesquisadores: (HUANG et al., 2016) reportaram 45,18 % de cinzas para amostras de escamas de tilápia, (MATMAROH et al., 2011) encontraram um teor de cinzas de 42,31% para amostras de escamas de *Parupeneus heptacanthus* e (WANG;



SHAW, 2009) obtiveram 39,4% de cinzas para amostras de escamas de *Sebastes mentella*.

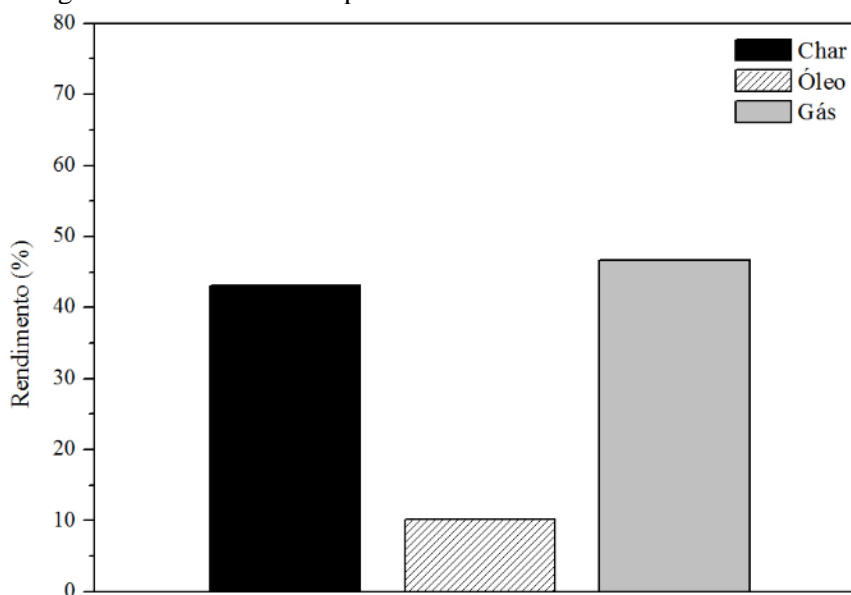
Com relação ao teor de voláteis, a amostra apresentou 47,63 % (massa). A matéria volátil está associada a presença de proteína nas escamas. Um teor de proteína de 53 % para uma amostra de escama de tilápia foi repostado por (MELO, 2017). Segundo o autor, a principal proteína estrutural dos pescados é o colágeno. Considerando o teor de voláteis encontrado neste trabalho, verifica-se potencial para aplicação no processo de pirólise.

Figura 2. Análise imediata das amostras de escama de tainha.



Na Figura 3 estão apresentados os rendimentos dos produtos obtidos a partir da pirólise das amostras de escama de tainha. O menor rendimento (10,22 %) foi observado para o bio-óleo. Para fins de comparação, (KRAIEM et al., 2015) conduziram a pirólise de resíduos de peixe da Tunísia na temperatura de 500 °C, e obtiveram um rendimento de bio-óleo de 37,5 % (massa). O rendimento de bio-óleo diminui com o aumento da temperatura, justificando o menor teor encontrado neste trabalho, cujo a temperatura de operação utilizada foi de 800 °C. Esta diminuição do rendimento com o aumento da temperatura é atribuída as reações secundárias de decomposição do bio-óleo em gases não- condensáveis (DEMIRAL & KUL, 2014; KRAIEM et al., 2015).

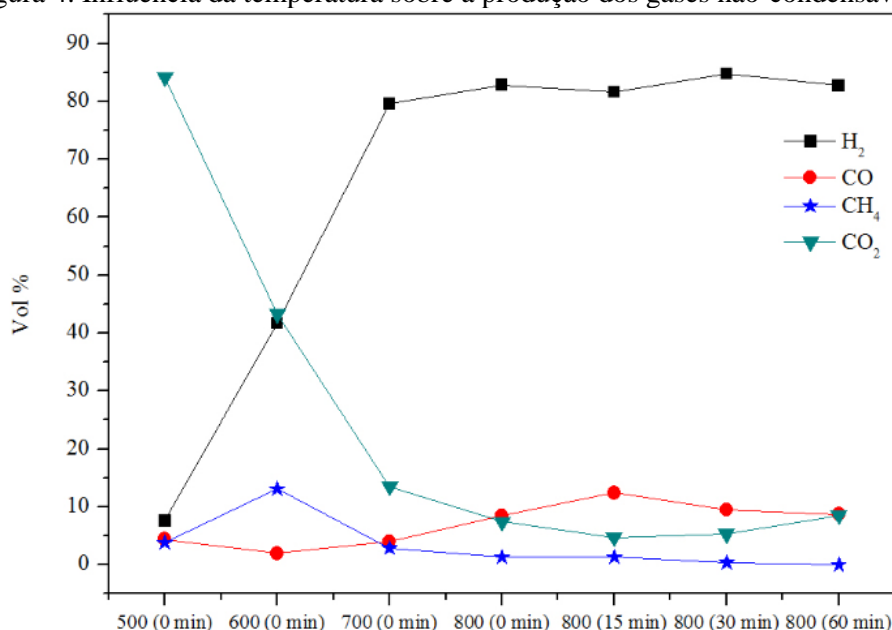
Figura 3. Rendimentos de pirólise das amostras de escama de tainha.





Também é possível identificar que, o *char* e o gás não-condensável foram os produtos de maior rendimento (43,14 e 46,64 %, respectivamente). A influência da temperatura sobre a produção dos gases não-condensáveis para as amostras de escama de tainha está apresentada na Figura 4. Os resultados da fração molar dos gases não-condensáveis estão expressos em base livre de nitrogênio.

Figura 4. Influência da temperatura sobre a produção dos gases não-condensáveis.



Através da Figura 4, é possível verificar que o composto predominante foi o gás hidrogênio (H₂). Na temperatura de 800 °C, devido às condições parciais de gaseificação provocadas pelo aumento da temperatura e pela presença do oxigênio contido na amostra, além da presença do vapor de água formados pela reação, a produção de hidrogênio foi favorecida. O H₂ é um combustível limpo, que pode ser utilizado tanto em células de combustível e turbinas a gás, para geração de eletricidade, quanto como combustível em um motor de combustão interna (CORMOS, 2011). A combustão do hidrogênio não produz CO₂, contribuindo para a redução dos gases de efeito estufa.

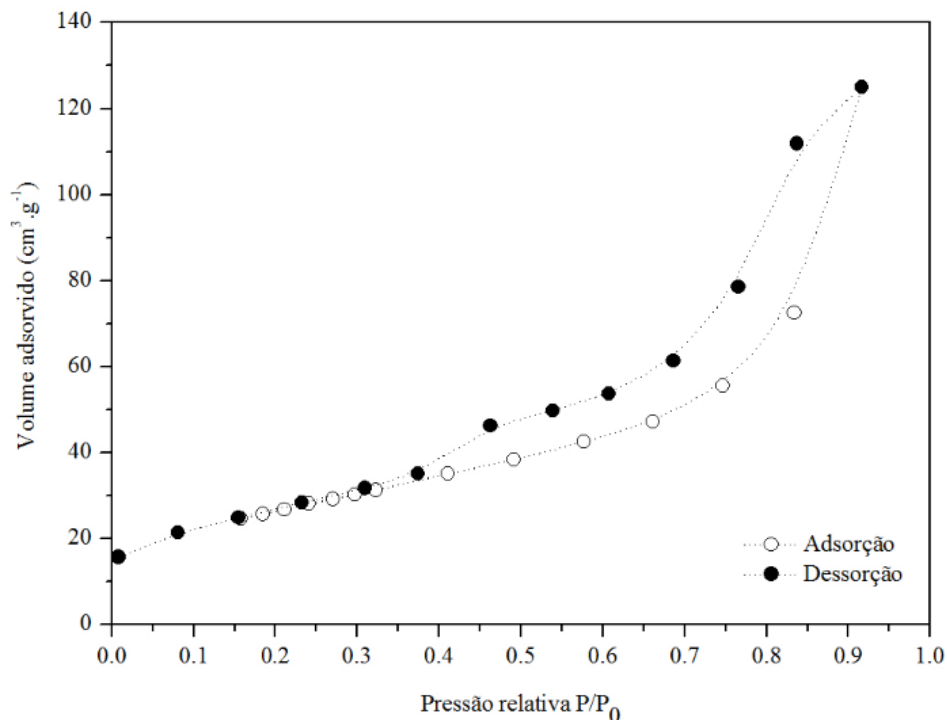
Os resultados das análises de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CGMS) indicaram que, a hidantoína é o principal constituinte da fração líquida obtida. A hidantoína foi descoberta por Bayer, em 1861, em meio a um trabalho com ácido úrico. A primeira fórmula estrutural para este composto foi sugerida por Kolbe em 1870, e modificada por Strecker, que propôs nova fórmula, até hoje aceita (PIRES et al., 2009). Desde então, o núcleo hidantoinico e seus derivados tem sido estudados, tanto quanto às suas propriedades químicas, quanto biológicas, dada sua grande potencialidade como protótipo para o desenvolvimento de novos produtos, com diferentes aplicações (DE OLIVEIRA et al., 2008). Os derivados hidantoinicos destacam-se por apresentarem ação biológica diversificada, como por exemplo, antimicrobiana, anticonvulsivante e antiparasitária. Além das importantes atividades biológicas apresentadas por moléculas derivadas da hidantoína, vários outros aspectos relevantes acerca dessas substâncias têm sido abordados na literatura, cujo foco é dirigido para temas de grande interesse como a reatividade do anel imidazolidínico, a aplicação de novas metodologias de síntese, a caracterização estrutural dos compostos, ou ainda, temas relacionados a ensaios biológicos (DE OLIVEIRA et al., 2008).

Com relação ao *char* obtido, pode-se inferir que a isoterma de adsorção de nitrogênio apresenta comportamento do tipo IV, sendo este comportamento característico de materiais



mesoporosos (Figura 5). A isoterma apresenta uma histerese do tipo H3, indicativo de poros do tipo fenda em materiais mesoporosos (ALOTHMAN, 2012).

Figura 5. Isoterma de adsorção de nitrogênio no *char* produzido a partir da pirólise de escama de tainha.



Adicionalmente, de acordo com a análise de área superficial, o *char* produzido apresentou área superficial específica de 94,51 m²/g. Este valor foi obtido a partir do modelo proposto por Braunauer, Emmet e Teller (BET). A distribuição do tamanho de poros por meio do método de DFT, indicou que os poros do *char* apresentam diâmetro compreendido entre 24 e 88 Å. Assim, de acordo com a convenção da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), estes poros estão classificados como mesoporos. De acordo com (RIBEIRO; CAMPOS, 1996), os mesoporos são muito importantes na acessibilidade das moléculas de adsorbato para o interior das partículas, especialmente nas aplicações em fase líquida. Assim, as características do *char* obtido a partir da pirólise de escama de tainha, indicam o seu potencial como adsorvente em fase líquida.

4 Conclusões

A partir dos resultados de caracterização, pode-se concluir que a amostra de escama de tainha apresentou um teor de cinzas de 40,56 % em massa. O elevado teor de cinzas encontrado é atribuído às frações minerais da fase inorgânica, cujo estão relacionadas a presença de hidroxiapatita. Com relação ao teor de voláteis, a amostra apresentou 47,63 % em massa. Os teores de voláteis estão associados a presença de proteína nas escamas.

Especificamente com relação a reação de pirólise, pode-se destacar que a fração líquida foi a que apresentou menor rendimento (10,22 %). O *char* e o gás não-condensável foram os produtos de maior rendimento (43,14 e 46,64 %, respectivamente). Considerando que o rendimento de bio-óleo diminui com o aumento da temperatura, o baixo teor encontrado neste trabalho está relacionado com a temperatura de operação utilizada nos experimentos (800 °C). A diminuição do rendimento de bio-óleo com o aumento da temperatura é atribuída



as reações secundárias de decomposição do bio-óleo em gases não- condensáveis.

O hidrogênio (H_2) foi predominante no gás não condensável, enquanto a hidantoína é o principal constituinte do bio-óleo. Adicionalmente, o *char* produzido apresentou área superficial específica de $94,51 \text{ m}^2/\text{g}$, indicando o seu potencial como adsorvente em fase líquida.

5 Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), através do Processo de número 438829/2016-6.

6 Referências Bibliográficas

- ALOTHMAN, Z. A. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 2874–2902, 2012.
- CATCHPOLE, T. L.; GRAY, T. S. Reducing discards of fish at sea: a review of European pilot projects. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 3, p. 717–723, 2010.
- CORMOS, C. C. Evaluation of power generation schemes based on hydrogen-fuelled combined cycle with carbon capture and storage (CCS). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 5, p. 3726–3738, 2011.
- DE OLIVEIRA, S. M. et al. Estrutura, reatividade e propriedades biológicas de hidantoínas. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 614–622, 2008.
- DEMIRAL, I.; KUL, Ş. Ç. Pyrolysis of apricot kernel shell in a fixed-bed reactor: Characterization of bio-oil and char. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 107, p. 17–24, 2014.
- FELTES, M. M. C. et al. Alternativas para a agregação de valor aos resíduos da industrialização de peixe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 6, p. 669–677, 2010.
- HUANG, C. Y. et al. Isolation and characterization of fish scale collagen from tilapia (*Oreochromis sp.*) by a novel extrusion-hydro-extraction process. **Food Chemistry**, v. 190, p. 997–1006, 2016.
- KRAIEM, T. et al. Characterization of the liquid products obtained from Tunisian waste fish fats using the pyrolysis process. **Fuel Processing Technology**, v. 138, p. 404–412, 2015.
- MATMAROH, K. et al. Characteristics of acid soluble collagen and pepsin soluble collagen from scale of spotted golden goatfish (*Parupeneus heptacanthus*). **Food Chemistry**, v. 129, n. 3, p. 1179–1186, 2011.
- MELO, E. F. DE. Biocompósitos de gelatina de pele e hidroxiapatita de escamas de resíduos do beneficiamento de tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*). 2017.
- PERONDI, D. et al. Steam gasification of poultry litter biochar for bio-syngas production. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 109, 2017.
- PIRES, D. C. et al. Síntese e caracterização por espectroscopia no infravermelho de agente de ligação à base de hidantoína, utilizado em propelentes compósitos. **Journal of Aerospace**



Technology and Management, v. 1, n. 2, p. 177–184, 2009.

RIBEIRO, N. I. O.; CAMPOS, F. Ativação de carvão em reator de leito fluidizado. 1996.

RODRIGUES, E. A. Avaliação Dos Resíduos Gerados No Processo Produtivo De Pescado Na Colônia De Pescadores Z3 , Pelotas - Rs Produtivo De Pescado Na Colônia De. p. 0–58, 2013.

WANG, J.; SHAW, L. L. Synthesis of high purity hydroxyapatite nanopowder via sol-gel combustion process. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 20, n. 6, p. 1223–1227, 2009.

ZAZYCKI, M. A. et al. New biochar from pecan nutshells as an alternative adsorbent for removing reactive red 141 from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, 2018.