CARACTERIZAÇÃO DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS DE RELEVÂNCIA LOCAL DESTINADAS À PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO POR PIRÓLISE RÁPIDA

Janaina S. Matos1, Rebeca N. Marques1, Luiz A. M. Pontes1, Laura N. de Assis2, Leila Maria A. Campos2, Mateus F. Matos3, Flávia Cunha4, Maria Luiza Andrade3\*

1 Escola Politécnica/Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil

2Escola de Ciências Exatas e Tecnológicas/Universidade Salvador, Salvador, Brasil

3 Instituto de Química/Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil 4Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, Salvador, Brasil

\*E-mail: marialas@ufba.br

Resumo/Abstract

RESUMO – Três diferentes biomassas lignocelulósicas (palha de cana-de-açúcar, resíduo de malte e palha de bananeira) foram caracterizadas por difração de raios-X, análise termogravimétrica e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, para avaliar a possível obtenção de bio-óleo, por pirólise rápida. Foram quantificados os seus teores de lignina, celulose e hemicelulose para avaliar a tendência das biomassas selecionadas em produzir bio-óleo com baixo teor de oxigenados. As curvas de TG/DTG mostraram todas as etapas características das decomposições dos principais constituintes da biomassa, permitindo estabelecer a faixa de 400 a 500 ºC como a mais adequada para a pirólise visando a obtenção do bio-óleo. A partir do DRX foram encontrados picos referentes à celulose I em todas as biomassas. Os espectros de FTIR evidenciaram bandas dos grupos funcionais característicos da celulose, hemicelulose e lignina. A partir da caracterização química, verificou-se que as biomassas de palha de cana-de-açúcar e palha de bananeira são mais promissoras para produção de bio-óleo pobre em oxigenados, estendendo assim sua aplicação como biocombustível.

*Palavras-chave:* *pirólise rápida*, *bio-óleo, caracterização de biomassa*

ABSTRACT – Three different lignocellulosic biomasses (sugarcane straw, malt residue and banana straw) were characterized by X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and Fourier transform infrared spectroscopy, to evaluate the possible obtainment of bio-oil by rapid pyrolysis. Their lignin, cellulose and hemicellulose contents were quantified to assess the tendency of selected biomasses to produce bio-oil with low oxygen content. The TG/DTG curves contemplate all the characteristic stages of the decomposition of the main constituents of the biomass, allowing to establish the range of 400 to 500 ºC as the most adequate for the pyrolysis obtaining the bio-oil. From the XRD, peaks related to cellulose I were found in all biomasses. The FTIR spectra showed bands of characteristic groups characteristic of cellulose, hemicellulose and lignin. From the chemical characterization, the biomass of sugarcane straw and banana straw are more promising for the production of bio-oil poor in oxygenates, thus extending its use as biofuel.

*Keywords: fast pyrolysis, bio-oil, biomass characterization.*

## Introdução

O agravamento das crises climática e ambiental leva a necessidade de exploração de novas fontes energéticas, adotando os princípios da bioeconomia, que surgem como uma das possibilidades de melhoria desse cenário. A utilização da biomassa como matéria-prima para a indústria e produção de energia constitui uma alternativa tecnicamente viável, por se tratar de uma fonte renovável e abundante (1). Entretanto, devido às limitações existentes quanto ao uso da biomassa para a produção energética, é de fundamental importância a realização de diferentes processos visando sua conversão em produtos de maior valor agregado (2).

Dentre os processos existentes utilizados para a valorização da biomassa, destaca-se a pirólise, por se tratar de um procedimento consolidado e de fácil execução, no qual envolve a queima do material vegetal em ambiente pobre em oxigênio, convertendo-o em biogás, carvão e bio-óleo (3). Quando se trata de uso como combustível, o bio- óleo é o produto mais promissor, devido às similaridades com os derivados de petróleo atualmente utilizados, permitindo o seu uso isolado ou misturado com combustíveis fósseis, a fim de reduzir o impacto ambiental (4). O bio-óleo consiste numa mistura complexa de diversos compostos orgânicos como fenóis, álcoois, aldeídos, ésteres e oligômeros derivados da lignina, resultando em um óleo escuro. Um dos principais problemas limitantes da aplicação do bio-óleo é o elevado teor de oxigenados encontrado em sua constituição. É conhecido que biomassas ricas em lignina contribui significativamente com elevado rendimento de fenóis, enquanto biomassas ricas em hemicelulose e celulose tendem a produzir bio-óleo com baixo teor de oxigenados (5,6).

Dentre os diferentes tipos de pirólise, a pirólise rápida é a mais utilizada para a obtenção do bio- óleo, cujo processo é caracterizado por altas temperaturas (de 850 a 1250 K) e taxas de aquecimento elevadas (10 a 100 K/s) (3). Não existem, contudo, condições de operação universais que se adequem de forma igualitária a todos os tipos de biomassa fazendo-se necessário a realização de testes físicos e químicos que permitam ajustar as condições reacionais às características da biomassa em estudo, maximizando o rendimento do bio-óleo obtido (3).

A biomassa lignocelulósica apresenta uma estrutura complexa, composta principalmente por celulose (40-50%), hemicelulose (20-40%) e lignina (16-33%), cujos teores variam em função do tipo de biomassa e impactam de maneira significativa na qualidade do bio-óleo produzido por meio da pirólise (7). Desta forma, o tipo de biomassa, assim como, o tamanho das partículas e a temperatura de operação interferem diretamente nos produtos obtidos através da pirólise rápida, uma vez que os principais constituintes da biomassa se degradam em diferentes faixas de temperatura, influenciando na distribuição dos produtos (6,7,8).

Nesse contexto, esse trabalho tem como objetivo caracterizar diferentes biomassas de relevância local, a palha de cana-de-açúcar (PC), resíduos de malte (MT) e palha da bananeira (PB), com o intuito de utilizá-las na pirólise rápida visando a obtenção do bio-óleo, contribuindo para a produção energética nacional.

## Experimental

*Preparo das biomassas in natura*

As amostras de PC, MT e PB foram submetidas à processos de lavagem em água corrente para a remoção de impurezas superficiais, secagem, trituração e, por fim, peneiradas para adequação e padronização granulométrica na faixa de 32-60 mesh.

*Caracterização Química*

A caracterização química das amostras foi realizada de acordo com o método padrão do Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL) (9). Os açúcares, HMF e furfural foram determinados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). As concentrações de açúcares e dos ácidos fórmico e acético presentes na fração solúvel foram determinadas por CLAE utilizando-se uma coluna de troca iônica BIORAD HPX87H a 45°C como fase estacionária, uma solução de ácido sulfúrico 0,005 mol. L-1 como fase móvel e índice de refração como detector. A alíquota da amostra foi filtrada em um cartucho de extração Sep Pak C18 antes do procedimento analítico. A concentração de furfural e HMF foi determinada utilizando-se uma coluna de fase reversa Hawlett-Packard RP-18 (C-18) ou similar, com uma fase móvel composta por uma solução de acetonitrila-água 1:8 % contendo 1% de ácido acético, utilizando-se um detector de UV-vis (274nm) a 25°C. Uma alíquota da amostra foi filtrada em uma membrana 0,45mm antes do procedimento analítico. A lignina solúvel foi analisada através do procedimento descrito por Sluiter *et al*. (10). A lignina solúvel foi determinada por UV-vis e, a lignina insolúvel foi seca à 100 ºC até atingir massa constante e seu conteúdo foi determinado por gravimetria. A lignina total corresponde à soma das frações da lignina solúvel e insolúvel.

*Difração de raios-X (DRX)*

As análises de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro de raios-X, Shimadzu, modelo XRD-6100, com radiação (Kα) de cobre (λ = 1,5418 Å), no intervalo de 10 a 80°, com velocidade de 10 graus. min-1. Os índices de cristalinidade foram calculados pelo método de Segal, Creely, Martin e Conrad (11), a partir da Equação 1.

 (1)

Iam: pico entre 15º e 20º; I200: pico em 22º

 *Termogravimetria (TG)*

As análises termogravimétricas foram conduzidas em um equipamento Shimadzu DTG-60, com rampa de aquecimento de 20 °C/min até 700 °C, em atmosfera inerte (N2), com fluxo de 20 mL/min.

*Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)*

Foi utilizado um espectrofotômetro, marca Perkin Elmer 100 FT-IR, modelo Spectrum 100S, operando na região de 4000 a 450 cm-1, com resolução de 4 cm-1 e 32 acumulações por espectro.

## Resultados e Discussão

*Composição da biomassa*

A Tabela 1 mostra os teores de celulose, hemicelulose e lignina para as três biomassas estudadas. Dentre elas, o resíduo de malte apresentou o maior teor de lignina, que pode levar a um bio-óleo rico em oxigenados, o que não é desejável, uma vez que a presença de ácidos carboxílicos torna o bio-óleo corrosivo (5,6). Além disso, outros oxigenados como os fenóis, são altamente reativos, resultando em problemas de estocagem devido à instabilidade química (12). Biomassas ricas em lignina também favorecem a formação de carvão, já que sua decomposição é dificultada pela elevada estabilidade térmica que possui (12,13). Por outro lado, a palha de cana-de-açúcar e a palha da bananeira exibiram maiores teores de celulose e de hemicelulose em comparação ao resíduo de malte, apresentando a maior tendência em produzir bio-óleo com baixo teor de oxigenados (6).

**Tabela 1**. Composição química dos principais constituintes das biomassas in natura.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Biomassa | Celulose (%) | Hemicelulose (%) | Lignina (%) |
| PC | 28,98 | 17,59 | 18,47 |
| MT | 15,60 | 14,66 | 27,19 |
| PB | 22,70 | 19,10 | 17,20 |

*Difração de raios-X (DRX)*

O uso da técnica de difração de raios-X aplicada ao estudo de biomassas lignocelulósicas tem como foco a análise estrutural da celulose (13). Foram observados picos de difração intensa em 2θ = 22°, nos difratogramas de todas as Amostras (Figura 1), correspondentes aos planos cristalográficos da celulose I (002), que é a celulose em sua forma nativa (13,14). A pirólise de biomassas lignocelulósicas que possuem celulose I como um de seus constituintes pode levar a produção de bio-óleo rico em anidro açúcares e derivados, furfural, furanos e compostos oxigenados leves (hidroxiacetaldeído e 1-hidroxi-2-propanona) (15). Neste processo, a celulose interage ainda com a lignina formando novos compostos como benzeno, fenol e p-xileno (16). Entretanto, somente nas Amostras PC e PB foram identificados picos em 2θ = 15°, que também corresponde a um dos planos cristalográficos da celulose I (110) (17,18).

**Figura 1.** Difratogramas de raios- X para as biomassas in natura.

Os valores obtidos para o índice de cristalinidade foram 58 % para a amostra PB e 51 % para a Amostra PC. O valor encontrado para a Amostra PB é semelhante ao do ráquis e ao do pseudocaule (60 e 59 %, respectivamente), de acordo com trabalho de Balogun e colaboradores*,* com plantas do gênero Musa (24). O índice de cristalinidade encontrado para a palha da cana-de-açúcar se encontra dentro da faixa obtido por Caliari e colaboradores, tanto por DRX quanto por espectroscopia no infravermelho próximo (25).

A cristalinidade pode ser entendida como a fração cristalina e ordenada presente na estrutura de um material (19). Dos constituintes da biomassa lignocelulósica, a celulose possui regiões amorfas e cristalinas, de modo que sua cristalinidade tem impacto em suas propriedades físicas tais como elasticidade, estabilidade térmica, capacidade absortiva e rigidez (18). Não foi possível calcular o índice de cristalinidade para o resíduo de malte, uma vez que pico característico da celulose amorfa não foi evidenciado no difratograma obtido

Biomassas com características amorfas tendem a ser mais reativas quando comparadas às cristalinas, tornando-as mais susceptíveis a reações complexas de degradação térmica como a pirólise, além de facilitar a acessibilidade a tratamentos químicos e biológicos (21-23). A palha de cana (PC) detém o maior teor de celulose se comparada as demais biomassas em estudo, exibindo o pico de celulose amorfa mais intenso, logo espera-se que por conter o menor índice de cristalinidade, exiba melhor performance durante a pirólise rápida.

 *Análise termogravimétrica*

As curvas de TGA (Figura 2) obtidas para as biomassas exibem quatro principais estágios: (i) evaporação da umidade e decomposição de extrativos, desde a temperatura ambiente até aproximadamente 210 °C; (ii) degradação da celulose e da hemicelulose entre 210 e 402 °C; (iii) decomposição da celulose e parte da lignina ,entre 402 e 506 °C; (iv) decomposição do restante da lignina, de 506 a 629 ºC. As faixas de temperatura delimitadas aproximam-se das encontradas para a decomposição de resíduos de sisal (26) e para três diferentes biomassas lignocelulósicas (serragem de cedro, resíduos do processamento de café e palhas de arroz) (27).

Analisando as curvas DTA (Figura 2), verifica-se a presença um intenso pico exotérmico em 460 °C e outro, menos intenso, em 329 °C, para a Amostra PB. Nas demais biomassas os eventos exotérmicos são discretos, aparecendo com maior frequência entre 350 e 531 °C.

As curvas DTG (Figura 2) apresentaram dois picos, sendo um deles mais intenso, evidenciando máxima decomposição. Na curva referente à Amostra PC, essa faixa compreende temperaturas entre 328 e 455 °C, no entanto para a Amostra MT reside entre 314 e 524 °C e pode ser atribuída ao início da decomposição da hemicelulose e da celulose (28-30). O número de picos em uma dada faixa é diretamente proporcional ao número de componentes que se decompõem (31). Comparando-se as curvas, espera-se que entre 200 e 490 °C ao menos um componente (lignina, celulose ou hemicelulose) esteja de fato se decompondo, sendo os picos associados, principalmente, à celulose e à hemicelulose, cuja decomposição ocorre em intervalos mais curtos com picos mais evidentes do que os da lignina visto que a decomposição desta ocorre em um intervalo maior (30). A liberação dos voláteis pode ser evidenciada nas curvas DTG entre 200 e 300 °C, as quais exibem sua mais drástica mudança (32). Com relação ao MT, esse fenômeno situa-se entre 314 e 520 °C, já para a PB e PC, entre 300 e 500 ºC. Na carbonização (na qual as temperaturas são maiores do que as da pirólise), a biomassa remanescente decompõe-se lentamente originando carvão, e seu reflexo nas curvas DTG é uma singela perda de massa com uma tendência de tornar-se cada vez mais semelhante a uma reta (32).

A partir das curvas TG/DTG, também é possível determinar a temperatura da pirólise. Considerando que a pirólise rápida, ideal para a produção de bio- óleo, é realizada a temperaturas não muito elevadas nem muito amenas, pode-se inferir que o intervalo de 400 a 500 ºC é o mais indicado para a pirólise das biomassas em estudo, por garantir boa perda de massa (cerca de 70% para as amostras MT e PC e de 90% para a amostra PB) e maximizar o rendimento da fase líquida desejada.



**Figura 2**. Curvas de TGA /DTG (tracejado) e DTA para as biomassas in natura.

*Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier*

 A Figura 3 mostra os espectros de FTIR obtidos das amostras PB, PC e MT, evidenciando a presença de bandas características da biomassa lignocelulósica. Foram identificadas bandas de absorção características de ligações C-H em carbono pertencente a anel aromático (900–690 cm-1), presentes na lignina, bem como bandas características do grupo metila (1450-1373 cm-1), típico da lignina, celulose e hemicelulose. Além disso, observaram-se bandas em 1635 e 1728 cm-1, possivelmente de carbonila (C=O) presente na celulose e na lignina, e banda de O-H em 3441 cm-1, que pode ser decorrente do grupo fenol ou do grupo álcool, associado à lignina (32-35).



**Figura 3.** Espectros de infravermelho para as biomassas in natura.

## Conclusões

As técnicas adotadas permitiram verificar a possível aplicabilidade das biomassas na pirólise rápida, para a produção de bio-óleo. A partir do DRX foram encontrados picos referentes à celulose I em todas as biomassas. Por conter o menor índice de cristalinidade, espera-se que a palha de cana-de-açúcar esteja mais susceptível a degradações térmicas complexas como é o caso da pirólise rápida. As curvas de TG apresentaram todas as etapas características das decomposições dos constituintes principais da biomassa, permitindo estabelecer a faixa de 400 a 500 ºC como a mais adequada para a pirólise visando a obtenção do bio-óleo. O FT-IR apresentou diversas bandas associados a grupos funcionais característicos da celulose, hemicelulose e lignina. Dentre as biomassas estudadas, a palha de cana-de-açúcar e a palha de bananeira são as mais promissoras para a produção do bio-óleo, por meio da pirólise, visto que tendem a produzir bio-óleo com baixo teor de oxigenados, auxiliando na mitigação de problemas associados a corrosão ocasionados pela presença de elevadas concentrações de compostos oxigenados, viabilizando assim sua aplicação como biocombustível.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao programa Permanecer e PIBIC (UFBA), ao CNPQ e a FAPESB pelas bolsas de Iniciação Científica, e à PROPCI-PROPG/UFBA (Edital n° 007/2022-JOVEMPESQ), pelo fomento à pesquisa.

## Referências

1. Z. Liu, H. Saydaliev, J. Lan, S. Ali, M. Anser.

*Renewable Energy.* **2022**, *191*, 842-851.

1. R. Zou, M. Qian, C. Wang, W. Mateo, Y. Wang, L. Dai, X. Lin, Y. Zhao, E. Huo, L. Wang, X. Zhang, X. Kong, R. Ruan, H. Lei. *Chemical Engineering Journal*. **2022**, *441*, 135972.
2. O. Azeta, A. Ayeni, O. Agboola, E. Elehinafe. *Scientific African*. **2021**, *13*.
3. Y. Wang, A. Akbarzadeh, L. Chong, J. Du, N. Tahir, M. Awasthi. *Chemosphere*. **2022**, *297*, 134181.
4. T. Kan, V. Strezov, T. Evans, J. He, R. Kumar, Q. Lu. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2020**, *134*, 110305.
5. Stefanidis, K.G. Kalogiannis, E.F. Iliopoulou, C.M. Michailof, P.A. Pilavachi, A.A. Lappas. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2013**, *105*, 143-150.
6. A. Inayat, L. Rocha-Meneses. C. Ghenai, M. Abdallah, A. Shanableh, K. Al-Ali, A. Alghfeli, R. Alsuwaidi. *Case Studies in Thermal Engineering*. **2022**, *31*, 101841.
7. Xiu, S., & Shahbazi, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2012**, *16*, 4406–4414.
8. R. Rodrigues, B. Rodrigues, E. Canettieri, E. Martinez, F. Palladino, A. Wisniewski Jr., D. Rodrigues Jr. *Bioresource Technology*. **2022**, *348*.
9. A. Sluiter, B. Hame, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, D. Crocker. *Laboratory analytical procedure*, NREL 1617, **2008**, 1–16.
10. SEGAL, L.; CREELY, J.J.; MARTIN, A.E. & CONRAD, CM. *Textile Research Journal, Princeton*, **1959**, *29*, 786-794, 1959.
11. R. Guedes, A. Luna, A. Torres. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2018**, *129*, 134- 149.
12. N. Syazwani, M. Efzan, C. Kok, M. Nurhidayatullaili. *Journal of Building Engineering*. **2022**, *48*, 103744.
13. Zuppolini S, Salama A, Cruz-Maya I, Guarino V, Borriello A. *Pharmaceutics*. **2022**, *14*.
14. L. Qianq, X. Yang, C. Dong, Z. Zhang, X. Zhang, X. Zhu. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2011**, *92*, 430-438.
15. J. Yu, D. Wang, L. Sun. *Fuel*. **2021**, *290*, 120078
16. N. Silva, N. Silva, D. Mulinari. *Journal of Natural Fibers*. **2021**,*18*.
17. K. Müller, D. Opdenbosch, C. Zollfrank. *Materials Today Communications*. **2022**, *30*, 103074.
18. de Lima, A.C.P., Bastos, D.L.R., Camarena, M.A. et al.. *Biomass Conv. Bioref*. **2021**, 11, 925–935.
19. Ahmed, E.; Zeitoun, A.; Hamad, G.; Zeitoun, M.A.M.; Taha, A.; Korma, S.A.; Esatbeyoglu, T.. *Foods*. **2022**, *11*, 3149
20. S. Kumneadklang, S. O-Thong, S. Larpkiattaworn. *Materials Today: Proceedings*. **2019**, *17*, 1995–2001.
21. V. Kalpana, V. Perarasu. Journal of Molecular Structure. **2020**, *1217*, 128350.
22. Oliveira, L. dos S.., Silva, A. V. S.., Conconi, C. C., Gomes, E. de B., Bizzo, W. A., & Cruz, G. *Revista Produção E Desenvolvimento*. **2021**, *7*.
23. A. Balogun, O. Lasode, A. McDonald. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. **2018**, *37*, 1932-1941.
24. I. Caliari, M. Barbosa, S. Ferreira, R. Teófilo. *Carbohydrate Polymers*. **2017**, *158*, 20-28.
25. T. Jambeiro, M. Silva, L. Pereira, D. Vasconcelos, G. Silva, M. Figueirêdo, S. Lima, C. Pires. *Energy Fuels*. **2018**, *32*, 9478–9492.
26. S. Yang, M. Wu, C. Wu. *Energy*. **2014**, *66*, 162-171.
27. Kwoczynski, Z., & Čmelík, J. *Journal of Cleaner Production*, **2020**, 124302.
28. J. Sarkar, Q. Wang. Processes, **2020**, *8*, 837.
29. B. Babinszki, E. Jakab, V. Terjék, Z. Sebestyén, G. Várhegyi, Z. May, A. Mahakhant, L. Attanatho, A. Suemanotham, Y. Thanmongkhon, Z. Czégény. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2021, *155*, 105069.
30. V. Dhyani, T. Bhaskar, in Waste Biorefinery, T. Bhaskar, A. Pandey, S. Mohan, D. Lee, S. Khanal (Eds.), Amsterdam, *Elsevier*, **2018**, 2.
31. Shangdiar, S., Yuan-Chung, L., Ponnusamy, V., Wu, T. *Bioresource Technology*, **2022**, *361*.
32. Rahmani, A., Gahlot, P., Moustakas, K. *Fuel*, **2022**, *319*.
33. Sunkar B and Bhukya B. *Front. Energy Res*. **2022**, *10*.
34. Zhong, D., Zeng, K., Li, J., Qiu, Y., Flamant, G. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2022**, *157*.