

CARACTERIZAÇÃO DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS VISANDO A PRODUÇÃO DE PRODUTOS BIOENERGÉTICOS VIA PIRÓLISE RÁPIDA

Rafaela S. Nunes¹; Felipe S. S. Rosário²; Janaina S. Matos¹; Leila M. A. Campos³; Maria L. A. Silva¹.

¹Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Rua Barão de Jeremoabo, Ondina, Salvador – Bahia.

²Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Rua Prof. Aristides Novis, Federação, Salvador – Bahia.

³Departamento de Engenharia Química, Universidade Salvador, Rua Agnelo de Brito, Federação, Salvador – Bahia.

Palavras-Chave: decomposição de biomassas, bio-óleo, biocarvão.

Introdução

Atualmente, a questão energética representa um desafio significativo devido ao esgotamento iminente das reservas de combustíveis fósseis, previstas para acabar até 2060, mesmo com possíveis novas descobertas. Como essas reservas são finitas e não renováveis, a crescente demanda energética, impulsionada pelo aumento populacional, agrava a situação (Sallem, 2022; Matos *et al.*, 2021). O uso contínuo desses combustíveis libera 21,2 bilhões de toneladas de dióxido de carbono e outros gases anualmente, intensificando as mudanças climáticas. Diante disso, é crucial buscar fontes de energia alternativas e sustentáveis para garantir o fornecimento futuro e reduzir danos ambientais. A biomassa surge como uma solução viável, sendo uma fonte renovável e ecologicamente correta (Sallem, 2022).

A biomassa lignocelulósica é composta principalmente por celulose (38-50%), hemicelulose (23-32%) e lignina (15-25%). O método amplamente empregado na transformação da biomassa é a pirólise, que consiste na decomposição térmica da biomassa na ausência de oxigênio e resulta como produtos o biocarvão, o bio-óleo e o gás de síntese (Afraz *et al.*, 2024; Matos *et al.*, 2021).

O biocarvão, composto por sólidos orgânicos e resíduos carbonatados, é produzido pela degradação parcial ou total da biomassa (Afraz *et al.*, 2024). Os métodos de produção influenciam suas propriedades, como porosidade, área superficial, teor de carbono e capacidade de retenção de nutrientes (Afshar e Mafatteh, 2024). A pirólise rápida, por exemplo, gera um biocarvão com maior área superficial e volume de microporos, sendo ideal para aplicações que exigem alta capacidade de adsorção (Afshar e Mafatteh, 2024). O biocarvão possui diversas aplicações, incluindo o sequestro de carbono, redução de emissões de gases de efeito estufa, recuperação de solos e filtração de água no âmbito ambiental. Na agricultura, ele melhora a fertilidade do solo e auxilia no controle de pragas. Na indústria, o biocarvão é utilizado na produção de bioenergia, aprimora materiais e atua como suporte catalítico, além de ser empregado como aditivo na alimentação animal e na piscicultura (Afshar e Mafatteh, 2024).

O bio-óleo é um líquido de tonalidade marrom-escura, obtido através da quebra dos componentes estruturais da biomassa lignocelulósica (hemicelulose, celulose e lignina) por pirólise rápida (Afraz *et al.*, 2024; Singh *et al.*, 2023). Este óleo resultante da pirólise é uma microemulsão que consiste em fases contínuas e descontínuas. A fase contínua é composta por uma solução aquosa contendo produtos resultantes da decomposição de celulose e hemicelulose, juntamente com pequenas moléculas provenientes da decomposição da lignina.

Por sua vez, na fase descontínua, as macromoléculas pirolíticas da lignina são predominantes. Dessa forma, o bio-óleo é composto por misturas complexas de água e uma variedade de espécies orgânicas (Hoang *et al.*, 2021). A composição da biomassa é relevante, pois um maior teor de celulose pode resultar em um aumento na produção de bio-óleo, enquanto a lignina tende a favorecer a formação de mais coque devido à sua elevada estabilidade térmica (Zhong *et al.*, 2022).

O Brasil possui uma extensa área de florestas plantadas, com 9,93 milhões de hectares, dos quais 75,8% são de eucalipto. As plantações de eucalipto desempenham um papel importante tanto na economia quanto na preservação ambiental, ao reduzir a pressão sobre as florestas naturais e atuar como sumidouros de carbono, contribuindo para mitigar as mudanças climáticas (Cursi *et al.*, 2024). A casca de eucalipto, que representa mais de 11% do volume do caule, tem sua camada externa periodicamente removida com o objetivo de manter a saúde das árvores (Dou *et al.*, 2021). No processamento do eucalipto, grandes quantidades de casca são geradas como subproduto, e sua utilização como fonte de energia é considerada promissora, devido à facilidade de coleta e centralização no local de processamento (Zheng *et al.*, 2024).

A cana energia é um híbrido de *S. spontaneum* e *S. officinarum*, com alto teor de fibra e baixo teor de açúcar, ela é classificada em dois tipos: Tipo I (13% açúcar, 17% fibras) e Tipo II (5% açúcar, 30% fibras), ideal para etanol de segunda geração. Destaca-se pela resistência a doenças, adaptabilidade e alta produtividade, produzindo o dobro de biomassa e 75% a mais de biomassa seca no primeiro ciclo comparada à cana-de-açúcar. Seu ciclo de vida é de até 10 anos, reduzindo custos a longo prazo, em contraste com os 5 anos da cana-de-açúcar. Biologicamente, possui alta densidade, crescimento ereto, resistência a estresses e um sistema radicular volumoso, favorecendo o rápido crescimento e prevenindo a erosão do solo (Raya *et al.*, 2022).

Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo caracterizar diferentes biomassas lignocelulósicas visando a produção de bio-óleo e do biocarvão, através da pirólise rápida. As biomassas estudadas foram a casca de eucalipto (Amostra EU) e a cana energia (Amostra CE).

Material e Métodos

Preparo das biomassas in natura:

As biomassas provenientes do EU e CE, passaram por uma sequência de etapas que inclui lavagem em água corrente para eliminar impurezas superficiais, seguida por secagem, trituração e, por último, peneiramento, visando atingir uma granulometria na faixa de 32 a 60 mesh, garantindo assim a adequação e padronização necessárias.

Análise termogravimétrica (TGA):

As análises termogravimétricas foram conduzidas em um equipamento Shimadzu DTG-G, com rampa de aquecimento de 20°C/min até 700°C, em atmosfera inerte (N₂), com fluxo de 50mL.min⁻¹.

Difração de raios-X (DRX):

As análises de difração de raios-X foram feitas em um difratômetro de raios-X, Shimadzu, modelo XRD-6100, com radiação (K α) de cobre ($\lambda=1,5418\text{\AA}$). No intervalo de 10 a 80°, com velocidade de 10 graus min⁻¹.

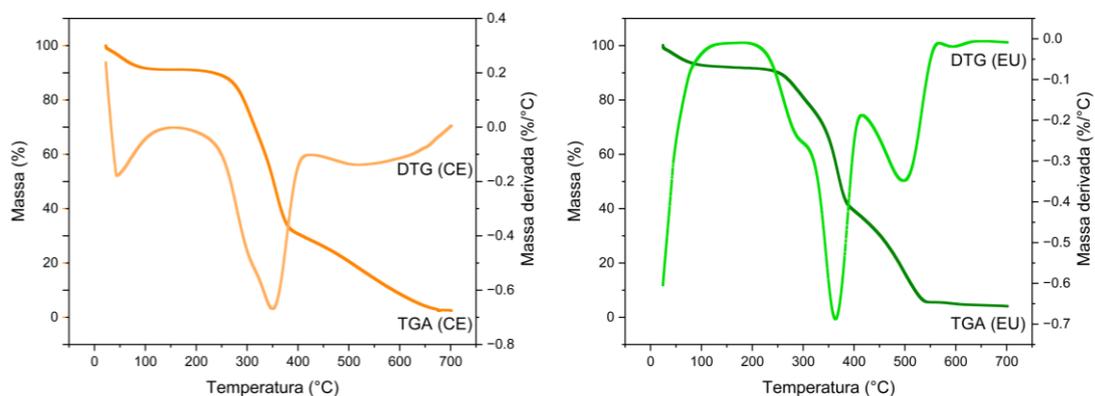
Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR):

Para esta técnica, foi utilizado um espectrofotômetro da marca Perin Elmer 100 FT-IR, modelo Spectrum 100s, trabalhando na faixa de 4000 a 450 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 acumulações por espectro.

Resultados e Discussão

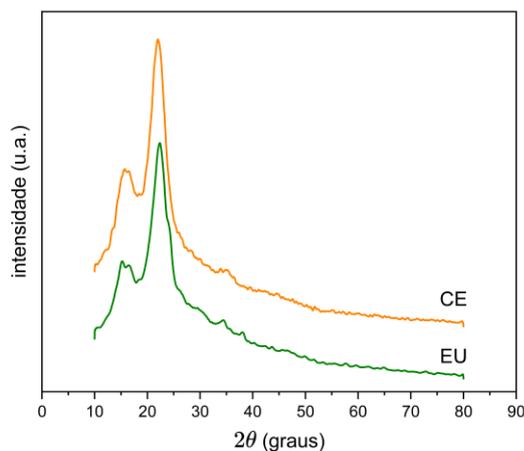
A Figura 1 mostra os perfis TGA-DTG do comportamento térmico entre 20°C e 700°C para as biomassas CE e EU *in natura*. Os termogramas obtidos mostram a perda de massa (TGA) e as curvas derivadas (DTG) em função da temperatura. Esses resultados permitem identificar as mudanças ocorridas no material dentro de uma faixa de temperatura específica.

Figura 1. Curvas de TGA/DTG das biomassas CE e EU *in natura*.



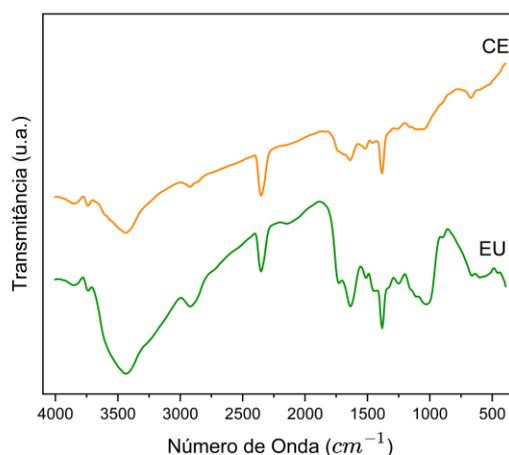
Foram observados três eventos principais nas temperaturas de 40 °C, 305 °C e 350 °C na curva DTG, indicando que a biomassa de CE passou por uma alta taxa de perda de massa nessas temperaturas. O primeiro pico, aparecendo entre 25-120 °C, é atribuído à perda de umidade ou à volatilização de extrativos leves. O segundo pico, entre 120 °C e 320 °C, representa a degradação da hemicelulose, enquanto o terceiro pico, entre 320 °C e 400 °C, indica a degradação de celulose. Além disso, a lignina geralmente não apresenta um pico único na curva DTG devido à sua decomposição lenta em uma ampla faixa de temperatura. Os perfis de TGA e DTG encontrados para CE se assemelham aos relatados por Carvalho e Tannous (2017).

Além disso, a Figura 1 mostra três picos principais aparecem em 290 °C, 366 °C e 500°C na curva DTG, indicando que a EU passou por uma alta taxa de perda de massa nessas temperaturas. Na faixa de temperatura de 190–402 °C, um pico agudo em 366 °C, com um leve “ombro” à esquerda em 290 °C, foi detectado, principalmente atribuído à decomposição de hemicelulose e celulose. Já na faixa de temperatura de 402–700 °C, um pico agudo em 500 °C atribuído à decomposição de lignina. Resultados semelhantes foram encontrados por Gao *et al.* (2016). Os difratogramas de raios-X das biomassas EU e CE *in natura* são apresentados na Figura 2.

Figura 2. Difratomogramas de raios-X para as biomassas *in natura*.

Foram observados três picos de difração para a Amostra EU: um pico mais intenso em $2\theta = 22,33$ e dois picos mais fracos em $2\theta = 15,2$ e $16,32$. Para a Amostra CE, foi identificado um pico principal mais intenso em $2\theta = 22,06$ e dois picos menores em $2\theta = 15,2$ e $16,50$. Esses picos são característicos de uma estrutura típica de celulose I, que representa a forma nativa da celulose. Os picos principais, observados em torno de $2\theta \approx 22^\circ$, 15° , e 16° , correspondem aos planos cristalográficos (200), $(1\bar{1}0)$ e (110), respectivamente, conforme relatado por Yue *et al.* (2015) e Xiao *et al.* (2020).

Os espectros de FTIR das biomassas EU e CE *in natura* são mostrados na Figura 3.

Figura 3. Espectros no infravermelho para as biomassas *in natura*.

Observou-se a presença de bandas em regiões de número de onda muito semelhantes nos dois espectros, refletindo a similaridade na composição das biomassas lignocelulósicas. De acordo com Nascimento *et al.* (2016), a banda larga em 3441 cm^{-1} corresponde ao estiramento O-H, enquanto a banda em 2924 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-H; a banda em 1735 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C=O em cetonas e ésteres não conjugados (exceto para a Amostra CE); a banda em 1640 cm^{-1} está associada à deformação angular da H_2O e ao estiramento C=O de lignina. Além disso, a banda em 1381 cm^{-1} corresponde a deformação angular do grupo CH_3 .

(Correia *et al.* (2018). De maneira geral, os espectros de FTIR mostraram que as duas biomassas possuem uma composição estrutural semelhante, com bandas características que refletem a presença dos principais componentes lignocelulósicos: celulose, hemicelulose e lignina.

Conclusões

Este estudo avaliou dois tipos de biomassas e suas respectivas caracterizações por TGA, DRX e FTIR, com o objetivo de identificar os componentes lignocelulósicos presentes e a temperatura ideal de pirólise. As análises de DRX revelaram picos característicos da celulose I em $2\theta \approx 22^\circ$, 15° , e 16° . Através das curvas de TGA e DTG observou-se que a temperatura ótima de pirólise da CE e EU estavam na faixa de 450-550 °C. O FTIR revelou bandas associadas a grupos específicos de celulose, hemicelulose e lignina. No entanto, para uma caracterização mais detalhada dos teores de celulose, hemicelulose e lignina, é necessária uma análise química.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa PIBIC – UFBA e ao CNPq, pela bolsa concedida, e aos grupos NQV, CATAM e LABCAT, pelas análises.

Referências

SALEEM, M. Possibility of utilizing agriculture biomass as a renewable and sustainable future energy source. *Heliyon*, vol. 8, 2022.

MATOS, J.; SILVA, M; CAMPOS, L. Produção do bio-óleo a partir da pirólise rápida da biomassa. In: PANIAGUA, Cleiseand (org.). *Coleção desafios das engenharias: Engenharia química 2*. 2. ed. Atena Editora, p. 111-113, 2021.

AFRAZ, M.; MUHAMMAD, F.; NISAR, J.; SHAH, A.; MUNIR, S.; ALI, G. Production of value added products from biomass waste by pyrolysis: An updated review. *Waste Management Bulletin*, vol. 1, 2024.

ZHANG, Y.; LIANG, Y.; LI, S.; YUAN, Y.; ZHANG, D.; WU, Y.; XIE, H.; BRINDHADEVI, K.; PUGAZHENDHI, A.; XIA, C. A review of biomass pyrolysis gas: Forming mechanisms, influencing parameters, and product application upgrades. *Fuel*, vol. 347, 2023.

AFSHAR, M.; MOFATTEH, S. Biochar for a sustainable future: Environmentally friendly production and diverse applications. *Results in Engineering*, v. 23, 102433, 2024.

SINGH, S.; PANT, K. K.; KRISHABIA, M. Current perspective for bio-oil production from agricultural residues in commercialization aspect: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 175, 2023.

HOANG, A. T.; ONG, H. C.; FATTAH, I. M. R.; CHANG, C. T.; CHENG, C. K.; SAKTHIVEL, R.; OK, Y. S. Progress on the lignocellulosic biomass pyrolysis for biofuel production toward environmental sustainability. *Fuel Processing Technology*, vol. 223, 2021.

ZHONG, S.; ZHANG, B.; LIU, C.; ALDEEN, A. S.; MWENYA, S. ZHANG, H. A minireview on catalytic fast co-pyrolysis of lignocellulosic biomass for bio-oil upgrading via enhancing monocyclic aromatics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 164, 2022.

CURSI, A. G.; OLIVEIRA, F. S.; GOUVEIA, D. G.; ODER, J. C.; BARRIOS, W. E. B.; FERREIRA, G. V.; MARTINS, A. O.; PETERLE, G.; NUNES-NESI, A.; ARAÚJO, W. L. Deciphering the importance of morphological aspects in drought tolerance in eucalyptus progenies. *Forest Ecology and Management*, v. 569, p. 122198, 2024.

DOU, J.; KARAKOÇ, A.; JOHANSSON, L.; HIETALA, S.; EVTYUGIN, D.; VUORINEN, T. Mild alkaline separation of fiber bundles from eucalyptus bark and their composites with cellulose acetate butyrate. *Industrial Crops and Products*, v. 165, p. 113436, 2021.



ZHENG, Y.; MA, D.; LIU, Z.; HONG, T.; ZHANG, B.; ZHANG, Q.; ZHOU, Z.; WEI, J.; ZHONG, Q.; LIU, G.; HU, H.; FU, L.; FENG, Q. Solid biofuel preparation from eucalyptus bark by hydrothermal treatment and pelletization: Fuel properties, combustion behavior and ash slugging tendency. *Journal of the Energy Institute*, v. 114, p. 101636, 2024.

RAYA, F. T.; ABREU, L. G. F.; MARONE, M. P.; SALVADOR, M. A.; BRESSIANI, J. A.; LABORDE, J. I. R.; PEREIRA, G. A. G. New Feedstocks for Bioethanol Production: Energy Cane and Agave. In: SOCCOL, C. R. (ed.). *Liquid Biofuels: Bioethanol*. 1. ed. Springer Cham, v. 12, p. 431–455, 2022.

YUE, Y.; HAN, J.; HAN, G.; ZHANG, Q.; FRENCH, A. D.; WU, Q. Characterization of cellulose I/II hybrid fibers isolated from energycane bagasse during the delignification process: Morphology, crystallinity and percentage estimation. *Carbohydrate Polymers*, v. 133, p. 438-447, 2015.

XIAO, M.; CHEN, W.; CAO, X.; CHEN, Y.; ZHAO, B.; JIANG, Z.; YUAN, T.; SUN, R. Unmasking the heterogeneity of carbohydrates in heartwood, sapwood, and bark of Eucalyptus. *Carbohydrate Polymers*, v. 238, p. 116212, 2020.

CORREIA, I. K. S.; SANTOS, P. F.; SANTANA, C. S.; NERIS, J. B.; LUZARDO, F. H. M.; VELASCO, Fermin G. Application of coconut shell, banana peel, spent coffee grounds, eucalyptus bark, piassava (*Attalea funifera*) and water hyacinth (*Eichornia crassipes*) in the adsorption of Pb^{2+} and Ni^{2+} ions in water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 2, p. 2319-2334, 2018.

NASCIMENTO, D. M. do; ALMEIDA, J. S.; VALE, M. S.; LEITÃO, R. C.; MUNIZ, C. R.; FIGUEIRÊDO, Maria C. B. de; MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F. A comprehensive approach for obtaining cellulose nanocrystal from coconut fiber. Part I: Proposition of technological pathways. *Industrial Crops and Products*, v. 93, p. 66-75, 2016.

CARVALHO, V.S.; TANNOUS, K. Thermal decomposition kinetics modeling of energy cane *Saccharum robustum*. *Thermochimica Acta*, v. 657, p. 56-65, 2017.

GAO, P.; ZHOU, Y.; MENG, F.; ZHANG, Y.; LIU, Z.; ZHANG, W.; XUE, G. Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization. *Energy*, v. 97, p. 238-245, 2016.

YUSUFF, A. S.; LALA, M. A.; THOMPSON-YUSUFF, K. A.; BABATUNDE, E. O. $ZnCl_2$ -modified eucalyptus bark biochar as adsorbent: preparation, characterization and its application in adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions. *South African Journal of Chemical Engineering*, v. 42, p. 138-145, 2022.

VERDIDA, R.A.; CAPARANGA, A.R.; CHANG, C.-T. Facile Synthesis of Metal-Impregnated Sugarcane-Derived Catalytic Biochar for Ozone Removal at Ambient Temperature. *Catalysts*, v. 13, 2023.