

SCREENING PARA A IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOCORADOS EM BIO-ÓLEO PROVENIENTE DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Claudilene de A. S. Silva¹; Mirele S. de Sá¹; Tarcísio M. Santos¹; Wenes R. Silva; Alberto Wisniewski Jr.¹;

¹Universidade Federal de Sergipe – UFS, Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa – PEB, Aracaju, Sergipe, Brasil

clau Almeida1515@gmail.com

albertowj@academico.ufs.br

Palavras-Chave: Pirolise, Bio-óleo, organoclorados.

1- Introdução

A crescente demanda por fontes renováveis de energia e produtos químicos resulta do impacto ambiental dos combustíveis fósseis, que liberam grandes quantidades de CO₂, contribuindo para o aquecimento global (CLOCHARD et al., 2022). A biomassa, especialmente a lignocelulósica, surge como uma alternativa promissora para a substituição dos combustíveis fósseis. No Brasil, a mandioca, que produziu 176 toneladas em 2022, gera resíduos como a maniva, que pode ser utilizada como biomassa para produção de biocombustíveis e produtos químicos renováveis (“Mandioca - Portal Embrapa”, 2024).

A conversão da biomassa lignocelulósica em produtos sólidos, líquidos e gasosos renováveis pode ser realizada através da pirólise. O bio-óleo, o produto líquido, pode ser aprimorado para uso como biocombustível. Contudo, a composição química do bio-óleo é crucial para determinar suas aplicações, tornando essencial sua caracterização. Embora a cromatografia gasosa seja amplamente utilizada para caracterizar a fração volátil, a espectrometria de massa de alta resolução complementa essa análise, permitindo uma identificação de estruturas polares e de alta massa molecular (ZHAO et al., 2023).

Para que os combustíveis derivados do bio-óleo sejam verdadeiramente sustentáveis, é fundamental que sua combustão não gere gases nocivos ao meio ambiente. No entanto, a presença de compostos organoclorados pode comprometer a eficiência da combustão e provocar impactos ambientais negativos (KUMAR; KUMAR; BHASKAR, 2020). Dessa forma, é necessário investigar a formação desses compostos no bio-óleo, que podem surgir tanto de resíduos da biomassa quanto da adição de sais de cloretos durante a pirólise.

Apesar de ser comum o uso de sais de cloretos em experimentos de pirólise, ainda há uma lacuna na literatura sobre a identificação e quantificação de organoclorados no bio-óleo. Esses compostos são altamente relevantes em termos ambientais e industriais, pois, além de

serem potencialmente tóxicos, suas emissões durante a queima podem comprometer o uso direto desse combustível em aplicações energéticas. Portanto, entender a formação desses compostos e os fatores que a influenciam é crucial para desenvolver processos mais eficientes e seguros, contribuindo para o avanço de tecnologias sustentáveis baseadas em biomassa.

Considerando as possíveis composições do bio-óleo supracitadas, o objetivo deste trabalho foi avaliar, por meio de experimentos de termoconversão em microescala, a formação de compostos organoclorados durante a pirólise de biomassa em diferentes temperaturas e a presença no bio-óleo.

2- Material e Métodos

2.1 Preparo da biomassa

A maniva, nome atribuído a parte aérea da planta da mandioca, composta pelo sistema caulinar, foi coletada em Gameleiro, Lagarto (SE), triturada por agricultores e levada ao laboratório. Após secagem ao sol por duas semanas, sendo revolvida diariamente para evitar apodrecimento e fungos, a biomassa foi moída até atingir partículas menores que 2 mm e armazenada em recipiente fechado. Em seguida, foi caracterizada por análise imediata e elementar.

2.2- Análise imediata, elementar e termogravimétrica

O teor de umidade, voláteis e cinzas da biomassa foi determinado conforme a norma ASTM D1762-84 (“Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal”, [s.d.]). As análises elementares (CHN) da biomassa foram realizadas com um analisador LECO CHN628. O teor de oxigênio foi determinado por diferença em base seca livre de cinzas. Para avaliar o comportamento termogravimétrico da biomassa, utilizou-se aproximadamente 6,0 mg do material, acondicionado em um cadinho de platina e analisado com um analisador termogravimétrico Shimadzu modelo TGA-50. A análise foi conduzida em atmosfera de nitrogênio a uma vazão de 50 mL min⁻¹, com aquecimento de 25 a 1000 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹.

2.4- Experimentos de pirólise em microescala

Os experimentos de pirólise foram realizados em um reator tubular de microescala, composto por um tubo de vidro borossilicato inserido em dois fornos elétricos com controle de temperatura independente. O primeiro forno foi aquecido a 500 °C e o segundo forno também, porém com uma taxa de 250 °C min⁻¹ até 500 °C, mantendo essa temperatura por 30 segundos,

todo sistema foi operado com fluxo de nitrogênio (N₂) a 2,5 mL min⁻¹. Os bio-óleos foram obtidos tanto da biomassa *in natura*, quanto da biomassa com adição de sais de cloretos. Após o aquecimento, o sistema foi desligado e resfriado. O gás gerado durante os experimentos de termoconversão foram coletados, e as frações líquidas foram eluídas com tetraidrofurano (THF). Por fim, a solução do bio-óleo obtido foi armazenada em frasco para posterior análise. Todos os experimentos foram realizados em triplicata para reduzir erros aleatórios.

2.5- Caracterização do Bio-óleo

A caracterização química dos bio-óleos brutos em nível molecular foi realizada por espectrometria de massa de ultra-alta resolução (UHRMS), usando um sistema FT-Orbitrap MS Exactive HCD Plus (Thermo Scientific, Bremen, Alemanha). As amostras foram preparadas para análise APPI-FT-Orbitrap MS. Os espectros de massa foram adquiridos com varredura na faixa de 100–700 Da, com resolução de massa de 140.000 FWHM. O espectro final do bio-óleo bruto foi obtido após a subtração do espectro do solvente (branco). A tentativa de identificação dos compostos organoclorados foi realizada com base no íon molecular dos compostos previamente sugeridos, levando em consideração a composição da biomassa utilizada.

4- Resultados e Discussão

4.1- Caracterização da biomassa

Compreender as características da matéria-prima a ser processada é fundamental para avaliar o potencial de conversão térmica da biomassa residual em produtos químicos ou bioenergia. (ONOKWAI et al., 2022). Os resultados obtidos da caracterização da biomassa maniva por meio de análises imediata e elementar são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Teor de umidade, cinzas, voláteis e composição elementar da biomassa *in natura* e da biomassa com adição de sais de cloretos.

Análise	Umidade	Voláteis	Cinzas	C	H	N	O*
Biomassa <i>in natura</i>	10,01	73,52	4,60	48,70	7,45	1,09	42,76
Biomassa + NaCl	7,80	70,54	5,74	19,28	2,94	1,24	76,54
Biomassa + KCl	9,73	68,21	5,96	13,74	4,23	0,97	81,06
Biomassa + CaCl ₂	8,82	69,52	6,63	16,48	4,12	1,04	78,36
Biomassa + NH ₄ Cl	7,81	65,41	4,98	17,77	5,10	14,02	63,11

O* Por diferença

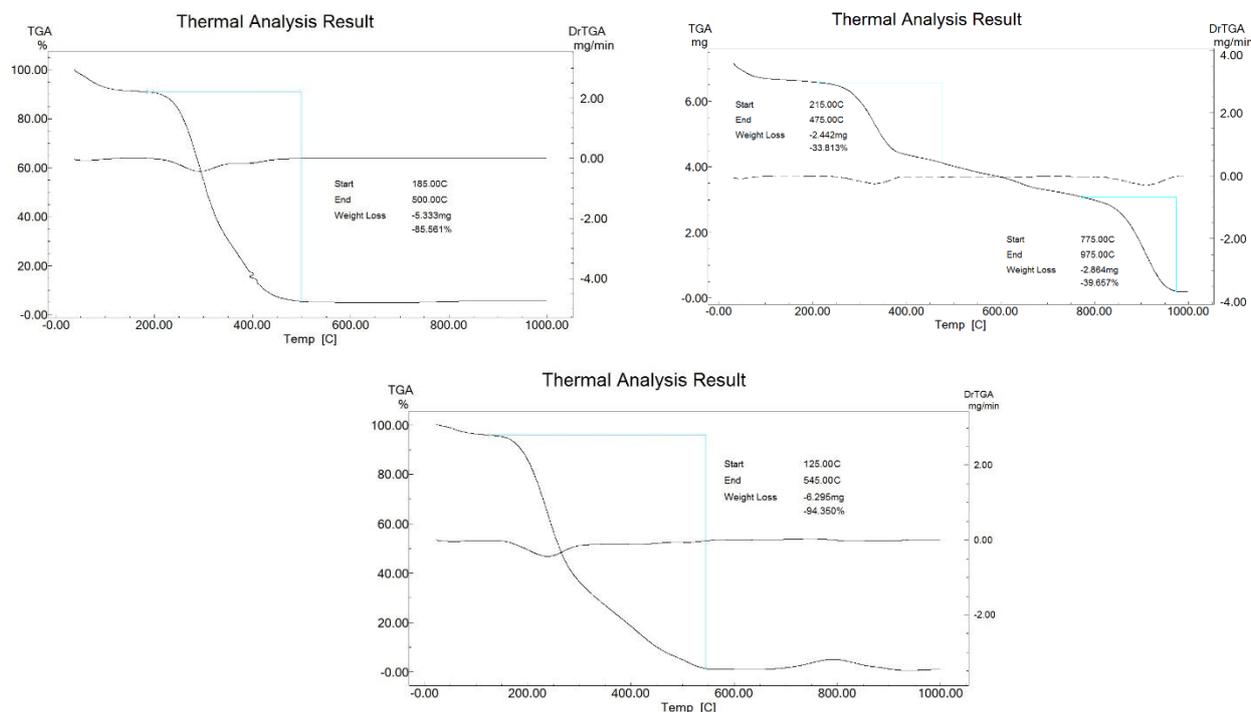
As biomassas analisadas apresentaram teor de umidade inferior a 10%, valor desejável para processos de conversão térmica, o ideal é que o teor de umidade na matéria-prima seja menor ou próximo a 10% (SANTOS et al., 2020a). As biomassas analisadas apresentaram níveis de umidade que atendem a esse padrão, indicando sua adequação para uso no processo pirolítico (SINGH et al., 2020). Em relação ao teor de matéria volátil (MV), tanto a biomassa *in natura* quanto a fortificada com cloreto de sódio (NaCl) apresentaram altos teores de matéria volátil (acima de 70%), sugerindo assim, um grande potencial para conversão em recursos renováveis via pirólise. (“Energy potential and thermogravimetric study of pyrolysis kinetics of biomass wastes | Journal of Thermal Analysis and Calorimetry”, [s.d.]). As métricas de MV fornecem informações sobre a composição lignocelulósica do material, sendo que um teor elevado de MV geralmente indica uma maior presença de celulose e hemicelulose (DEMIRBAŞ, 2003). Devido ao alto teor de matéria volátil, essa biomassa se destaca como uma matéria-prima promissora para a produção de bio-óleo pelo processo de pirólise (SILVA; SANTOS; WISNIEWSKI, 2024a).

O teor de cinzas da biomassa *in natura* obtido foi semelhante aos valores reportados na literatura (FOONG et al., 2020a). O aumento do teor de cinzas nas biomassas que receberam adição de sais de cloretos pode ser atribuído à presença destes compostos inorgânicos. Os dados da análise elementar mostraram que a composição química da biomassa *in natura* foi consistente com os valores relatados na literatura, apresentando porcentagens de C, H, N e O próximas às relatadas por (FOONG et al., 2020b). Já os valores obtidos para as demais biomassas utilizadas, pode-se atribuir uma relação direta aos sais de cloretos que foram misturados a biomassa.

4.2- Avaliação do comportamento termogravimétrico

Os resultados obtidos nas análises termogravimétricas, feitas até o presente momento, são representados pelas curvas de perda de massa (TGA) disponíveis na Figura 1.

Figura 1: Gráficos de TG da Biomassa *in natura* (X), biomassa fortificada com NaCl (Y) e biomassa fortificada com NH₄Cl (Z).



No gráfico de TG dos resíduos de maniva *in natura* (X), apresentado na Figura 1, observa-se uma perda de massa de 5,33 mg, que começa aos 185 °C e termina aos 500 °C. Essa faixa de perda de massa corresponde à degradação térmica da celulose, hemicelulose e lignina (SANTOS et al., 2020b). Já no segundo gráfico, referente à mistura da biomassa com cloreto de sódio (Y), identificam-se dois eventos de perda de massa: o primeiro começa aos 215 °C e termina aos 475 °C, com uma perda de 2,44 mg, e o segundo inicia aos 775 °C e termina aos 975 °C. Na primeira faixa, ocorre a degradação dos componentes da biomassa lignocelulósica, uma vez que o NaCl não sofre perda significativa de massa, sendo termicamente estável. A diferença no início da perda de massa é atribuída à presença de compostos inorgânicos. A segunda faixa de perda de massa está relacionada à degradação do NaCl, cujo ponto de fusão é superior a 775 °C (BIAN et al., 2010). No terceiro gráfico, com a adição de NH₄Cl (Z), observa-se um comportamento diferente em comparação ao NaCl, pois o ponto de fusão do cloreto de amônio é de 338 °C (XING et al., 2023).

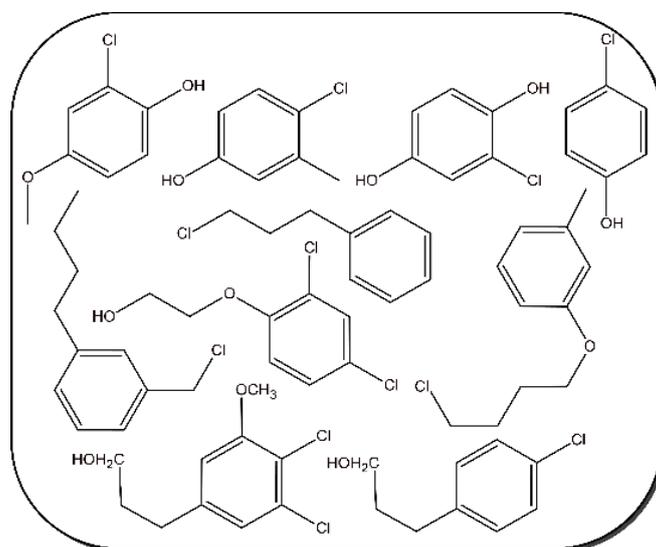
4.2- Caracterização do bio-óleo bruto da biomassa *in natura* por (±)-APPI-FT-Orbitrap MS

FT-Orbitrap MS é uma técnica analítica altamente eficaz para a caracterização detalhada das frações não voláteis e polares dos bio-óleos, complementando as informações limitadas fornecidas pelo GC/MS (HERTZOG et al., 2022). Neste trabalho, o espectro obtido foi usando a fonte de ionização APPI, foram empregados para caracterizar compostos de baixa polaridade,

no modo de ionização negativo. A fonte de ionização utilizada é uma fotoionização de pressão atmosférica (APPI), que pode ser aplicada para analisar compostos não polares aromáticos (NEIDHOLDT; BEAUCHAMP, 2009). Compostos organoclorados são, em sua maioria, apolares devido à presença de átomos de cloro ligados a estruturas de hidrocarbonetos, o que resulta em baixa polaridade (MARTINS; DARÉ; FREITAS, 2020). Dessa forma, a fonte utilizada é adequada para este estudo.

Os resultados do (-)-APPI mostraram grande quantidade das classes de compostos fenólicos, nitrogenados, oxigenados e outros como mostra (EGBOSIUBA, 2022) e (SILVA; SANTOS; WISNIEWSKI, 2024b). Diante das inúmeras classes de compostos que podem estar presentes no bio-óleo (BISPO, [s.d.]), foi realizado inicialmente um estudo qualitativo do bio-óleo produzido a partir da biomassa *in natura*. Esse estudo teve como foco a análise do íon molecular dos organoclorados, mostrados na Figura 2, levando em consideração os isótopos associados para confirmar a identificação dos compostos.

Figura 2: Estruturas de possíveis organoclorados presentes em bio-óleo.



Fonte: Próprio autor

Os compostos mencionados foram deduzidos a partir principais fenóis que formam a lignina. Isso se deve ao fato de que a biomassa lignocelulósica é constituída por três componentes estruturais principais: celulose, hemicelulose e lignina.

A pesquisa qualitativa foi conduzida utilizando o espectro do bio-óleo derivado da biomassa *in natura*, com foco na análise do íon molecular e dos isótopos. Inicialmente, foram testados 11 compostos organoclorados, dentre os compostos analisados, dois apresentaram

indícios de presença no bio-óleo, sugerindo a formação de substâncias organocloradas durante o processo como mostra a Figura 3 e Figura 4.

Figura 3: Espectro do bio-óleo e dos íons m/z 158 e 16

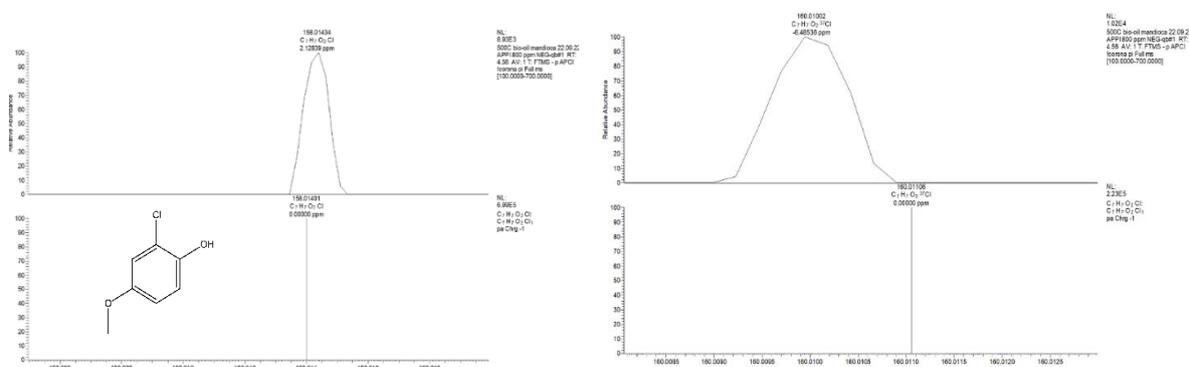
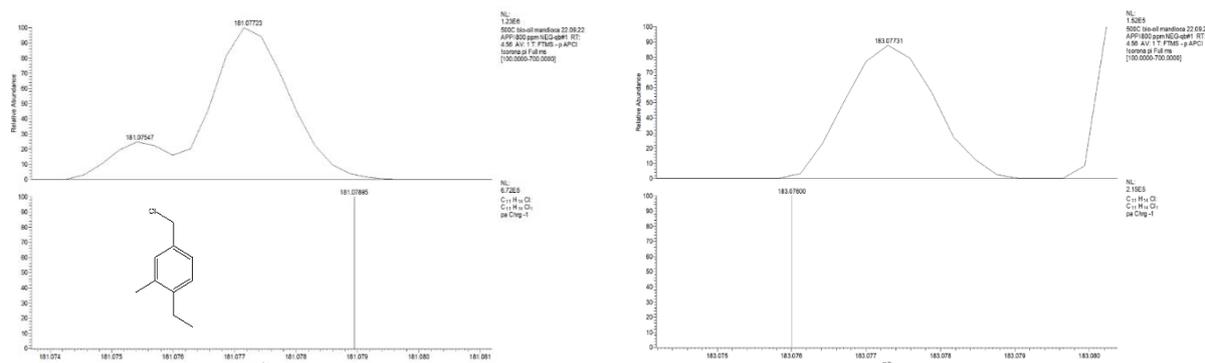


Figura 4: Espectro do bio-óleo e dos íons m/z 182 e 184



Nas imagens apresentadas é possível perceber indícios de presença do íon m/z 158, seguindo do seu isótopo m/z 160, algo semelhante acontece para o íon m/z 182 e seu isótopo m/z 184. Apesar disso, ainda é preciso uma confirmação utilizando equipamentos como GC-ECD, e o GC-MS. Esses resultados preliminares apontam para a necessidade de uma investigação mais detalhada, visando à confirmação e quantificação desses compostos em amostras futuras. Mesmo esses compostos presentes em pequenas quantidades, no bio-óleo, é um fator que merece atenção devido aos seus potenciais impactos ambientais e de saúde (MARTINS; DARÉ; FREITAS, 2020).

Conclusões

Baseado nos dados obtidos é possível afirmar que há indícios da formação de compostos organoclorados durante a pirólise resultando na presença destes no bio-óleo, mas ainda é preciso ampliar a caracterização para a confirmação. Além disso, é de extrema importância verificar e confirmar se nos demais bio-óleos obtidos com a fortificação da biomassa por sais de cloretos

(NaCl, KCl, CaCl₂ e o NH₄Cl) ocorre o aumento da abundância destes compostos e o aumento do número de moléculas desta classe.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM) da Universidade Federal de Sergipe (UFS) pelo suporte. Agradecem também à CAPES e à UFS pelo apoio financeiro e institucional fornecido ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Referências

- BIAN, X. et al. Kinetics of mixed rare earth minerals decomposed by CaO with melting salt NaCl-CaCl₂. **Journal of Rare Earths**, v. 28, p. 86–90, 1 dez. 2010.
- BISPO, D. F. FEDERAL UNIVERSITY OF SERGIPE DEAN OF POSTGRADUATE AND RESEARCH POSTGRADUATE PROGRAM IN CHEMISTRY. [s.d.].
- CLOCHARD, M.-C. et al. Zinc detection in oil-polluted marine environment by stripping voltammetry with mercury-free nanoporous gold electrode. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 15771, 21 set. 2022.
- DEMIRBAŞ, A. Relationships between lignin contents and fixed carbon contents of biomass samples. **Energy Conversion and Management**, v. 44, n. 9, p. 1481–1486, 1 jun. 2003.
- EGBOSIUBA, T. C. Biochar and bio-oil fuel properties from nickel nanoparticles assisted pyrolysis of cassava peel. **Heliyon**, v. 8, n. 8, p. e10114, 1 ago. 2022.
- Energy potential and thermogravimetric study of pyrolysis kinetics of biomass wastes | Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. Available at: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-019-08048-4>>. Accessed on: 11 September. 2024.
- FOONG, S. Y. et al. Production of biochar for potential catalytic and energy applications via microwave vacuum pyrolysis conversion of cassava stem. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 3, p. 728–733, 1 jan. 2020a.
- FOONG, S. Y. et al. Production of biochar for potential catalytic and energy applications via microwave vacuum pyrolysis conversion of cassava stem. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 3, p. 728–733, 1 jan. 2020b.
- HERTZOG, J. et al. Fractionation by flash chromatography and molecular characterization of bio-oil by ultra-high-resolution mass spectrometry and NMR spectroscopy. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 166, p. 105611, 1 set. 2022.
- KUMAR, A.; KUMAR, J.; BHASKAR, T. High surface area biochar from *Sargassum tenerrimum* as potential catalyst support for selective phenol hydrogenation. **Environmental Research**, v. 186, p. 109533, 1 jul. 2020.
- Mandioca - Portal Embrapa**. Available at: <<https://www.embrapa.br/mandioca-e-fruticultura/cultivos/mandioca>>. Accessed on: 6 Aug. 2024.



MARTINS, F. A.; DARÉ, J. K.; FREITAS, M. P. Theoretical study of fluorinated bioisosteres of organochlorine compounds as effective and eco-friendly pesticides. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 199, p. 110679, 1 ago. 2020.

NEIDHOLDT, E. L.; BEAUCHAMP, J. L. Ionization Mechanism of the Ambient Pressure Pyroelectric Ion Source (APPIS) and Its Applications to Chemical Nerve Agent Detection. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 20, n. 11, p. 2093–2099, 1 nov. 2009.

ONOKWAI, A. O. et al. Characterization of lignocellulose biomass based on proximate, ultimate, structural composition, and thermal analysis. **Materials Today: Proceedings**, 5th International Conference on Engineering for a Sustainable World (ICESW 2021). v. 65, p. 2156–2162, 1 jan. 2022.

SANTOS, C. M. et al. Thermal conversion of defective coffee beans for energy purposes: Characterization and kinetic modeling. **Renewable Energy**, v. 147, n. P1, p. 1275–1291, 2020a.

SANTOS, C. M. et al. Thermal conversion of defective coffee beans for energy purposes: Characterization and kinetic modeling. **Renewable Energy**, v. 147, n. P1, p. 1275–1291, 2020b.

SILVA, W. R.; SANTOS, R. M.; WISNIEWSKI, A. Continuous rotary kiln pyrolysis of cassava plant shoot system and wide speciation of oxygenated and nitrogen-containing compounds in bio-oil by HESI and APPI-Orbitrap MS. **Bioresource Technology**, v. 404, p. 130915, 1 jul. 2024a.

SILVA, W. R.; SANTOS, R. M.; WISNIEWSKI, A. Continuous rotary kiln pyrolysis of cassava plant shoot system and wide speciation of oxygenated and nitrogen-containing compounds in bio-oil by HESI and APPI-Orbitrap MS. **Bioresource Technology**, v. 404, p. 130915, 1 jul. 2024b.

SINGH, R. K. et al. Pyrolysis of banana leaves biomass: Physico-chemical characterization, thermal decomposition behavior, kinetic and thermodynamic analyses. **Bioresource Technology**, v. 310, p. 123464, 1 ago. 2020.

Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal. Available at: <<https://www.astm.org/d1762-84r21.html>>. Accessed on: 13 September. 2024.

XING, H. et al. Experimental study on crystal deposition mechanism of ammonium chloride particles on the surface of heat exchange tube. **Powder Technology**, v. 421, p. 118440, 1 maio 2023.

ZHAO, C. et al. Upgrading technologies and catalytic mechanisms for heteroatomic compounds from bio-oil – A review. **Fuel**, v. 333, p. 126388, 1 fev. 2023.