



Caracterização de derivados da conversão hidrotérmica de biomassa lignocelulósica

Thalyta D. C. A. Pontes¹; Pedro M. A. D. Costa¹; Isabela M. Dias¹; Lucas C. Mourão¹; Mateus P. Caixeta¹; Guilherme B. M. D. Souza²; Christian G. Alonso¹.

¹ Universidade Federal de Goiás (UFG), Instituto de Química (IQ).

² Embrapa Agroenergia

thalyta@discente.ufg.br

Palavras-Chave: biochar, descarbonização, bio-óleo.

Introdução

A busca por fontes de energia renováveis e por alternativas capazes de reduzir a dependência de combustíveis fósseis tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias voltadas ao aproveitamento sustentável da biomassa. Entre as diferentes matérias-primas disponíveis, as biomassas lignocelulósicas destacam-se por sua ampla disponibilidade, baixo custo e caráter renovável, além de serem constituídas principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, componentes que apresentam elevado potencial para a obtenção de biocombustíveis e produtos químicos de interesse industrial.

Nesse contexto, os processos de conversão hidrotérmica têm recebido crescente atenção por permitirem o aproveitamento de biomassas com elevado teor de umidade, dispensando etapas de secagem e reduzindo o consumo energético do processo. As principais tecnologias de conversão hidrotérmica são a liquefação hidrotérmica (Hydrothermal Liquefaction – HTL), a carbonização hidrotérmica (Hydrothermal Carbonization – HTC) e a gaseificação hidrotérmica (Hydrothermal Gasification – HTG), que promovem a degradação e a transformação da matéria orgânica sob condições de temperatura e pressão elevadas, utilizando a água como meio reacional. Esses processos possibilitam a obtenção de produtos de interesse energético e químico, como bio-óleo, biochar e gases combustíveis ricos em hidrogênio e metano, além de uma fase aquosa contendo compostos orgânicos provenientes da decomposição da biomassa. Dessa forma, as tecnologias hidrotérmicas representam alternativas promissoras para a



valorização de resíduos e biomassas úmidas, contribuindo para o desenvolvimento de processos mais sustentáveis e alinhados aos princípios da economia circular. ^[1,2]

A composição química desses produtos está diretamente relacionada às condições operacionais empregadas, como temperatura, tempo de residência, pressão e características da biomassa utilizada. Dessa forma, a caracterização química torna-se uma etapa fundamental para compreender os mecanismos envolvidos na conversão hidrotérmica, avaliar a eficiência do processo e identificar compostos que possam apresentar potencial para aplicações energéticas, químicas ou biotecnológicas. ^[3]

A caracterização dos processos hidrotérmicos e de seus produtos demanda a utilização de diferentes técnicas analíticas, cuja seleção depende tanto das características da biomassa empregada quanto da natureza das frações geradas durante a conversão. Inicialmente, a matéria-prima é frequentemente submetida à caracterização físico-química, incluindo determinações de umidade, teor de cinzas, composição elementar e conteúdo de macro e micronutrientes, parâmetros fundamentais para a compreensão do comportamento da biomassa durante o processo e da qualidade dos produtos obtidos. Posteriormente, a caracterização das frações produzidas, tais como as fases gasosa, aquosa, oleosa e sólida, requer a aplicação de metodologias específicas e complementares.

Entre as técnicas mais empregadas destacam-se a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), a ressonância magnética nuclear (RMN), a análise elementar (CHNS/O) e a análise termogravimétrica (TGA). Em conjunto, essas técnicas fornecem informações relevantes sobre a composição química, os grupos funcionais, a estabilidade térmica e a distribuição dos compostos presentes nas diferentes correntes do processo hidrotérmico. ^[3,4]

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) destaca-se por sua elevada sensibilidade e capacidade de identificar compostos orgânicos presentes em misturas complexas. Associada a procedimentos de extração por solventes e extração em fase sólida, essa técnica permite uma caracterização mais abrangente da fração orgânica presente na fase aquosa remanescente dos processos hidrotérmicos. ^[5,6]



Assim, este trabalho teve como objetivo caracterizar quimicamente a fase aquosa e o bio-óleo obtidos a partir da liquefação hidrotérmica (Hydrothermal Liquefaction – HTL) de biomassa lignocelulósica, empregando diferentes métodos de extração e análises por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), visando ampliar o conhecimento sobre a composição dos produtos formados e fornecer subsídios para a otimização desses processos e para o aproveitamento sustentável da biomassa.

Materiais e Métodos

Os experimentos de HTL foram conduzidos em um reator batelada de aço inoxidável (Parr Instrument Company, Series 4560), com capacidade de 300 mL, equipado com sistema de aquecimento elétrico, controle de temperatura, monitoramento de pressão e agitação mecânica.

Para os ensaios de HTL, as biomassas de bagaço e palha de cana-de-açúcar foram previamente secas, cominuídas e preparadas na forma de suspensão aquosa contendo 10% (m/m) de sólidos, composta por 50% de bagaço e 50% de palha de cana-de-açúcar, utilizando-se um volume reacional total de 100 mL. O delineamento experimental foi baseado em um planejamento ortogonal Taguchi L9, avaliando quatro fatores em três níveis: temperatura (240, 270 e 300 °C), tempo de residência (30, 60 e 90 min), concentração de etanol como cossolvente (0, 10 e 20% m/m) e concentração de KOH como catalisador (0, 1 e 5% m/m), totalizando nove condições experimentais com o objetivo de determinar a condição operacional otimizada. A condição de melhor desempenho foi posteriormente reproduzida em triplicata para validação do método de otimização de experimentos e para a obtenção de amostras destinadas à caracterização dos produtos.

Previamente aos ensaios, as amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar foram refrigeradas e armazenadas para caracterização físico-química da matéria-prima. Foram determinados o teor de umidade, o teor de cinzas, a composição elementar (CHNS-O) e os teores de macro e micronutrientes. O teor de umidade foi determinado por secagem em estufa a 105 °C até massa constante, enquanto o teor de cinzas foi obtido por calcinação em forno mufla a 600 °C durante 2 h. As análises de umidade e cinzas foram realizadas em triplicata.



Após os ensaios de HTL, a fase gasosa foi analisada por cromatografia gasosa equipada com detectores de condutividade térmica e ionização em chama (GC/TCD-FID). Para recuperação e separação das frações líquidas, realizou-se inicialmente a extração do bio-óleo utilizando um sistema constituído por 50 mL de água e 50 mL de acetona. Após a separação, o extrato orgânico foi submetido à rotaevaporação até a remoção completa do solvente e obtenção do óleo bruto.

O óleo bruto foi caracterizado por espectrometria de massas de ressonância ciclônica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS), permitindo a identificação molecular das espécies presentes, bem como a obtenção de diagramas de Van Krevelen, distribuição de classes químicas e equivalentes de ligação dupla (DBE).

A fase aquosa remanescente foi inicialmente submetida à extração líquido-líquido com acetato de etila e, posteriormente, à extração em fase sólida empregando cartuchos com duas fases estacionárias distintas, HLB e C18, visando ampliar a recuperação dos compostos orgânicos presentes nessa fração. Os extratos obtidos na fase aquosa remanescente foram analisados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), com o objetivo de identificar e explorar a sua composição química.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos na caracterização das amostras de matéria-prima, bagaço e palha de cana-de-açúcar, são apresentados em detalhes na Tabela 1. A avaliação das propriedades físico-químicas dessas biomassas é fundamental para compreender seu comportamento durante a liquefação hidrotérmica e a influência de suas características na distribuição e composição dos produtos gerados.

A partir dos resultados observou-se que ambas as biomassas apresentaram elevados teores de umidade, característica favorável aos processos hidrotérmicos, uma vez que estes utilizam a água como meio reacional e dispensam etapas extensivas de secagem. A palha de cana-de-açúcar apresentou maior teor de cinzas em comparação ao bagaço, indicando maior conteúdo de matéria inorgânica, o que pode influenciar as reações de conversão e a formação dos produtos.



Tabela 1. Resultados de caracterização físico-química de amostras de bagaço e palha

		Bagaço	Palha
Teor de umidade (%)		49,9 ± 1,2	53,5 ± 4,9
Teor de cinzas (%)		1,6 ± 0,4	6,2 ± 0,2
Análise elementar (%)	Carbono (C)	43,68	42,57
	Hidrogênio (H)	4,37	5,71
	¹ Nitrogênio (N)	1,21	1,31
	Enxofre (S)	-	-
	² Oxigênio (O)	49,14	44,21
Poder calorífico superior (MJ/kg)		15,0	16,6
Composição macro- e micronutrientes ³ (g/kg)	Fósforo (P)	0,32	0,39
	Potássio (K)	1,92	5,92
	Cálcio (Ca)	1,16	3,07
	Magnésio (Mg)	0,69	1,54
	Cobre (Cu)	0,01	0,01
	Ferro (Fe)	0,49	1,08
	Manganês (Mn)	0,02	0,11
	Zinco (Zn)	0,02	0,02

¹ Não foram detectados teores significativos de Enxofre.

² Os teores de oxigênio foram calculados com base em: O = 100 - (C + H + N + S + Cinzas).

³ Análise baseada em metodologia de avaliação de padrão foliar aplicada a amostras de folhagem previamente secas presente no Capítulo II do Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes da Embrapa

Os ensaios de HTL realizados com a biomassa lignocelulósica permitiram avaliar o desempenho do processo e as características dos produtos obtidos. Para isso, foi realizada a otimização dos principais parâmetros operacionais da reação, incluindo temperatura, tempo de residência, concentração de etanol como cossolvente e concentração de KOH como catalisador, utilizando como critério de desempenho o rendimento de bio-óleo obtido em cada condição experimental.

Nesse contexto, foram realizados nove experimentos, correspondentes à avaliação de quatro fatores em três níveis, cujos resultados são apresentados na Tabela 2.



Tabela 2 Condições experimentais da matriz ortogonal L9 de Taguchi e respectivos rendimentos de bio-óleo obtidos por HTL.

Fatores				Níveis		
Temperatura (°C)				240	270	300
Tempo de residência (min)				30	60	90
Cossolvente (etanol) (% m/m)				0	10	20
Catalisador (KOH) (% m/m) 0				0	240	5
Teste	Temperatura (°C)	Tempo de residência (min)	Cossolvente (%)	Catalisador (%)	Bio-óleo (g)	Pressão ¹ (MPa)
1	240	30	0	0	1,7	3,43
2	240	60	10	1	2,4	3,67
3	240	90	20	5	4,0	4,00
4	270	30	10	5	4,0	5,92
5	270	60	20	0	2,5	6,72
6	270	90	0	1	3,1	5,69
7	300	30	20	1	4,0	9,20
8	300	60	0	5	3,6	8,64
9	300	90	10	0	1,5	9,09

¹ Pressão do sistema reacional durante os experimentos após estabilização da temperatura.

A partir da análise desses resultados, verificou-se que as condições que proporcionaram o maior rendimento foram temperatura de 270 °C, tempo de residência de 30 min, concentração de etanol de 20% (m/m) e concentração de KOH de 5% (m/m), sendo essa condição selecionada para a obtenção das amostras destinadas às etapas de caracterização.

Os resultados obtidos por GC/TCD-FID revelaram que o produto gasoso foi composto majoritariamente por CO₂, representando 77,87%, seguido por 20,72% de CO; 1,24% de H₂; 0,11% de CH₄; 0,04% de C₂H₄ e 0,02% de C₂H₆. A predominância de CO₂ indica que as reações de descarbonilação e desidratação são predominantes durante o HTL, resultando em maior liberação de gases oxigenados em relação aos gases combustíveis, o que é esperado para biomassas com alto teor de lignina, como bagaço e palha de cana-de-açúcar.

A baixa concentração de H₂ e CH₄ evidencia que a formação de hidrocarbonetos leves é limitada, uma vez que a temperatura moderada, combinada com água e etanol como solventes,

favorece a produção de frações líquidas e sólidas em detrimento da gaseificação extensa. Além disso, a partir da composição elementar inicial das biomassas, observou-se um baixo teor de hidrogênio no bagaço e na palha de cana-de-açúcar (4,4 e 5,8%, respectivamente), enquanto o carbono se apresenta como elemento de maior predominância (superior a 43% para ambas as biomassas).

A fase aquosa remanescente submetida à extração em fase sólida utilizando os cartuchos HLB e C18 foi analisada por GC-MS. Adicionalmente, realizou-se a análise da fase aquosa sem submissão prévia à extração em fase sólida, os resultados obtidos podem ser observados no cromatograma apresentado na Figura 1, onde é possível visualizar a distribuição dos picos correspondentes aos compostos orgânicos voláteis e semivoláteis.

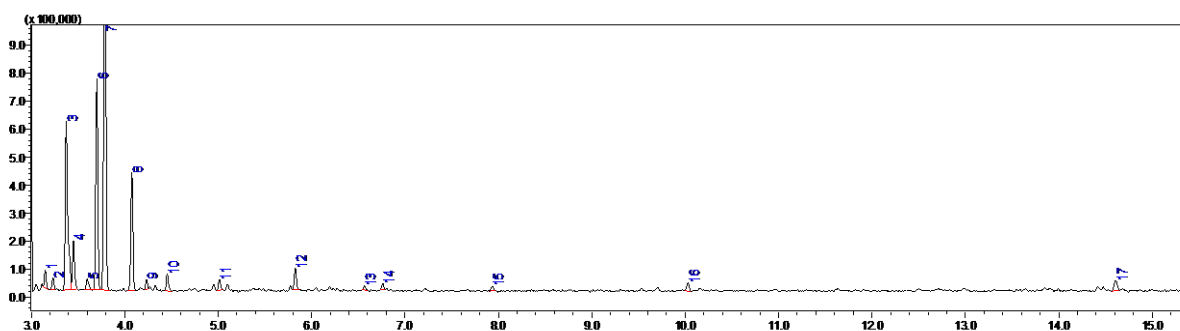


Figura 1 - Perfil cromatográfico por GC-MS da fase aquosa remanescente.

A análise qualitativa por GC-MS revelou que a amostra é composta por uma mistura complexa de compostos orgânicos. Foram identificados compostos oxigenados, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos. A similaridade obtida na biblioteca espectral indica boa confiabilidade na análise qualitativa, sugerindo que o perfil da amostra é compatível com os produtos oriundos de processos termoquímicos.

Destaca-se que os picos 6, 7 e 8, identificados como etilbenzeno, *p*-xileno e *o*-xileno, respectivamente, não estão associados à composição da amostra. Esses compostos são atribuídos a impurezas provenientes do solvente utilizado durante o processo experimental. Desconsiderando esses picos, verifica-se que a amostra é constituída predominantemente por espécies oxigenadas.



Na análise qualitativa GC-MS utilizando HLB como fase estacionária, foram identificados apenas os picos referentes aos solventes utilizados, não identificando nenhum composto de interesse. Os resultados obtidos para a análise realizada a partir da extração em cartucho com fase estacionária C18 podem ser observados na Figura 2.

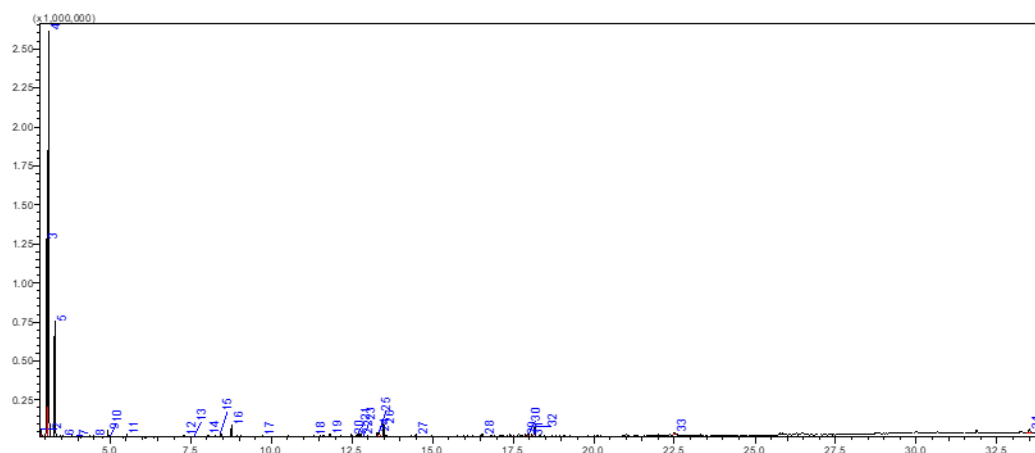


Figura 2 - Cromatograma de GC-MS da fase aquosa remanescente após extração em fase sólida (C18)

O cromatograma obtido após a extração em fase sólida utilizando cartucho C18 revelou a presença de diversos picos, sendo identificados, por comparação com a biblioteca espectral, predominantemente hidrocarbonetos alifáticos lineares e ramificados, além de compostos compatíveis com resíduos de solventes, como aromáticos leves e siloxanos. Entretanto, como a cromatografia gasosa é limitada à detecção de compostos voláteis, termicamente estáveis e adequadamente recuperados pelo processo de extração, essa técnica não representa de forma satisfatória a fração mais polar e de maior massa molecular do bio-óleo.

Nesse contexto, a análise por FT-ICR MS permitiu uma caracterização molecular mais abrangente da amostra. O diagrama de Van Krevelen, observado na Figura 3, evidencia uma elevada densidade de compostos contendo entre 15 e 30 átomos de carbono e altos valores de DBE (Double Bond Equivalent), característica típica de compostos aromáticos e heteroatômicos provenientes da conversão de biomassa lignocelulósica. A tendência linear ascendente observada no gráfico indica que o aumento do número de carbonos está associado a um incremento proporcional na insaturação ou no número de anéis das estruturas moleculares.



Adicionalmente, a presença de uma menor quantidade de compostos com baixos valores de DBE (inferiores a 5) e elevado número de carbonos sugere a existência de espécies mais saturadas ou constituídas por longas cadeias alifáticas, evidenciando a elevada heterogeneidade química do bio-óleo.

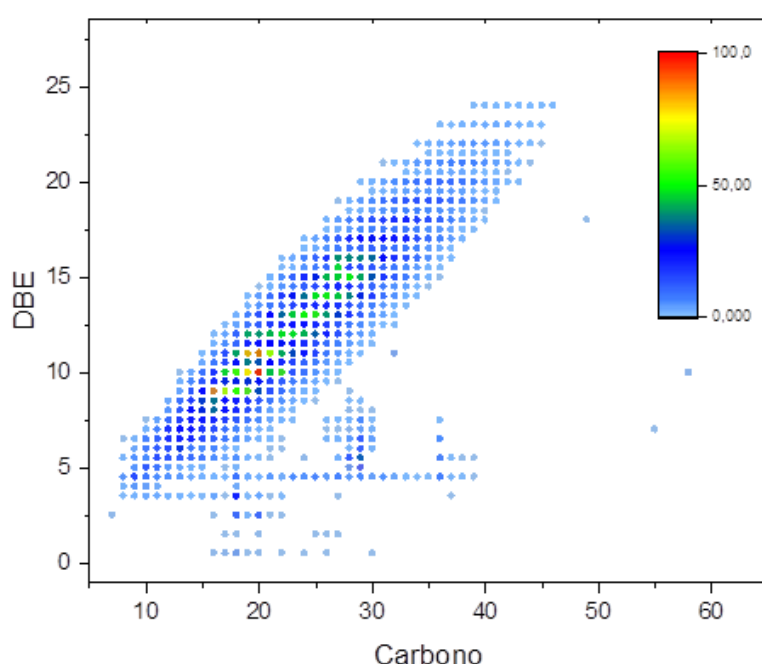


Figura 3 - Diagramas de Van Krevelen para amostra do bio-óleo produzida em condição otimizada

A distribuição de classes moleculares obtida por FT-ICR MS (Figura 4), complementa essas observações ao demonstrar a predominância de espécies oxigenadas, principalmente das classes O_2 a O_9 , compatíveis com derivados da degradação da lignina, celulose e hemicelulose. Esses resultados confirmam que grande parte dos produtos formados durante a conversão hidrotérmica permanece na fase aquosa na forma de compostos mais polares e de baixa volatilidade, os quais não são eficientemente recuperados pela extração em C18 nem detectados por GC-MS.

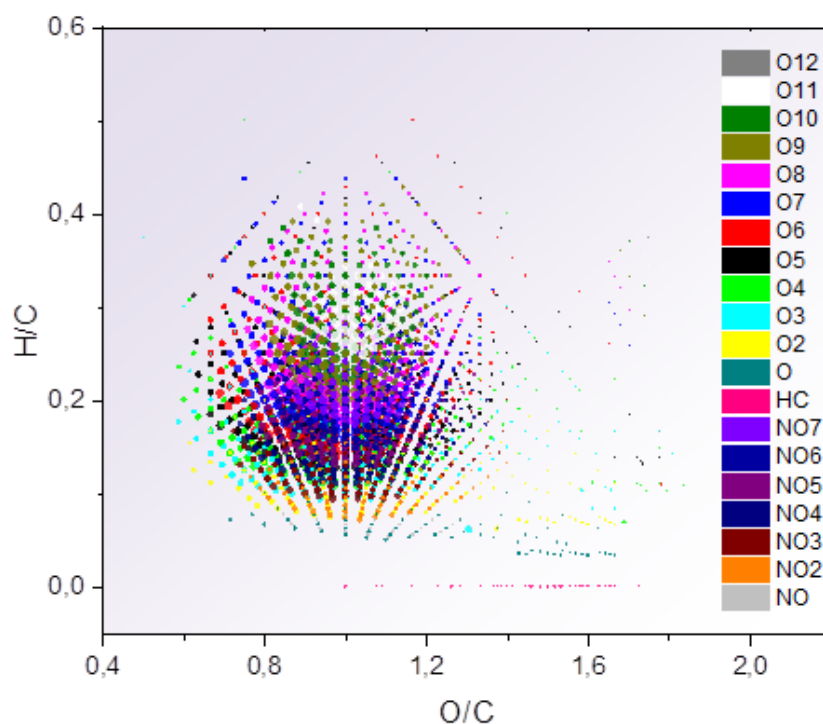


Figura 4 - Diagrama de distribuição de classes para amostra do bio-óleo produzida em condição otimizada.

Dessa forma, a combinação das técnicas analíticas evidencia que, enquanto a cromatografia gasosa caracteriza preferencialmente a fração volátil do bio-óleo, a FT-ICR MS amplia significativamente a compreensão de sua composição molecular, revelando a predominância de compostos oxigenados e aromáticos. Esses resultados indicam o potencial do bio-óleo como matéria-prima para a produção de combustíveis renováveis e produtos químicos de maior valor agregado, embora etapas de hidrotratamento sejam necessárias para reduzir o teor de oxigênio e a aromaticidade.

Conclusões

Os resultados obtidos atenderam ao objetivo de caracterizar o bio-óleo produzido por conversão hidrotérmica, demonstrando que a combinação das técnicas de GC-MS e FT-ICR MS proporcionou uma avaliação mais completa de sua composição química. Enquanto o GC-MS identificou principalmente compostos voláteis, a FT-ICR MS revelou a predominância de



espécies oxigenadas de maior massa molecular, evidenciando a complexidade do bio-óleo. Dessa forma, conclui-se que o produto apresenta potencial para aplicação na produção de combustíveis renováveis e produtos químicos, embora etapas de hidrotreatamento sejam necessárias para a melhoria de suas propriedades.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e ao Centro de Excelência em Hidrogênio e Tecnologias Energéticas Sustentáveis (CEHTES) apoiado pela Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de Goiás.

Referências

- [1] Ponnusamy, V. K., Nagappan, S., Bhosale, R. R., Lay, C. H., Duc Nguyen, D., Pugazhendhi, A., Chang, S. W., & Kumar, G. (2020). Review on sustainable production of biochar through hydrothermal liquefaction: Physico-chemical properties and applications. *Bioresource Technology*, 310, 123414. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2020.123414>
- [2] Liu, Z., Zhang, F. S., & Wu, J. (2010). Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment. *Fuel*, 89(2), 510–514. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2009.08.042>
- [3] BILLER, P.; GRAMS, J.; GLASIUS, M.; ROSS, A. B. Development and application of chemical analysis methods for investigation of bio-oils and aqueous phase from hydrothermal liquefaction of biomass. *Energy & Fuels*, Washington, v. 26, n. 12, p. 7288–7297, 2012. DOI: 10.1021/ef300954e.
- [4] Shen, R.; Zhao, L.; Feng, J.; Jing, Y.; Yu, J. *Research progress on characteristics and utilization of products from hydrothermal liquefaction of biomass*. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, v. 36, n. 2, p. 266–274, 2020.
- [5] WATERS CORPORATION. Beginner's guide to solid phase extraction (SPE). Milford: Waters Corporation, s.d. Disponível em: <https://www.waters.com>
- [6] ACORE CONSUMÍVEIS. Extração em fase sólida: conceitos e aplicações para cromatografia. s.l.: Acore Consumíveis, s.d. Disponível em: <https://acoreconsumiveis.com.br>