

Micropirólise catalítica de biomassas brasileiras

Wesley G. de Oliveira Leal¹, Diogo Keiji Nakai¹, Simone Palma Favaro¹, Anna L. M. T. Pighinelli², Emerson Léo Schultz¹

¹ Embrapa Agroenergia (wesley.leal@embrapa.br, emerson.schultz@embrapa.br)

² Embrapa Meio Ambiente

Resumo: A técnica de micropirólise acoplada ao cromatógrafo gasoso com espectrômetro de massas (Py-GC/MS) é bastante usada para prospecção de biomassas e catalisadores com potencial para serem aplicados ao processo de pirólise rápida. Neste trabalho, foram realizados testes de Py-GC/MS e Py-GC-FID catalíticas com quatro biomassas: eucalipto, bagaço de cana, capim-elefante e endocarpo de macaúba. O catalisador usado foi zeólita ZSM-5, o qual converte a biomassa em hidrocarbonetos aromáticos. Os principais hidrocarbonetos aromáticos obtidos nos experimentos foram tolueno e m/p-xileno, os quais podem ser usados como aditivos de combustíveis ou como precursores químicos.

Palavras-chave: Pirólise. Biomassa. Zeólita.

Área Temática: Energia e energias renováveis.

Catalytic micropyrolysis of Brazilian biomasses

Abstract: *Micropyrolysis in combination with gas chromatography and mass spectrometry (Py-GC/MS) is widely used to prospect biomasses and catalysts with potential to be applied in the fast pyrolysis process. In this work, catalytic Py-GC/MS and Py-GC/FID were applied to four biomasses: eucalyptus, sugarcane bagasse, elephant grass and macaw palm fruit (macauba) endocarp. The catalyst used to obtain aromatic hydrocarbons was ZSM-5 zeolite. The main aromatic hydrocarbons obtained were toluene and m/p-xylene, which are chemicals used as fuel additives or as chemical precursors.*

Keywords: *Pyrolysis. Biomass. Zeolite.*

Theme Area: *Energy and renewable energies.*

1 Introdução

A biomassa é uma fonte renovável de carbono que pode ser usada para produzir calor, eletricidade, combustível e produtos químicos. Devido às condições climáticas favoráveis, o Brasil apresenta grande produção de biomassas, como cana-de-açúcar, eucalipto, capim-elefante e macaúba. Além disso, biomassas residuais podem ser usadas em muitos processos que estão em desenvolvimento para reduzir custos e viabilizar comercialmente muitos dos produtos obtidos desses processos. Dentre as biomassas residuais, estão o bagaço de cana-de-açúcar e o endocarpo de macaúba (MA *et al.*, 2019; LAP *et al.*, 2019, DIAS *et al.*, 2012, EVARISTO *et al.*, 2016).

O processo de pirólise rápida é usado para converter biomassa em um produto líquido, chamado bio-óleo. Visualmente, o bio-óleo possui coloração escura que remete ao petróleo. Entretanto, o bio-óleo não é um combustível

constituído de hidrocarbonetos como o petróleo, mas uma mistura de compostos orgânicos oxigenados derivados da despolimerização e fragmentação da celulose, hemicelulose e lignina. Dentre os compostos encontrados no bio-óleo estão ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, éteres e compostos fenólicos. Dessa forma, o bio-óleo não é muito diferente da biomassa sólida precursora em termos de composição elementar (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004).

Muitas barreiras para aplicação do bio-óleo em larga escala têm sido descritas incluindo baixo poder calorífico, alta acidez, alta viscosidade e instabilidade térmica (CARPENTER *et al.*, 2014, KAN *et al.*, 2016). A maioria desses problemas está relacionada ao alto conteúdo de oxigênio do bio-óleo, o qual deve ser reduzido para obtenção de um produto mais próximo de um combustível *drop in*.

A pirólise catalítica, que é a combinação ou integração da pirólise rápida térmica com um processo catalítico, tem sido avaliada como uma alternativa para obtenção de um bio-óleo com melhores propriedades e maior aplicabilidade. Diferentes catalisadores têm sido empregados na pirólise catalítica, como zeólitas ZSM-5, Beta, Y, óxidos mistos obtidos de compostos do tipo hidrotalcita, dentre outros (MIHALCIK *et al.*, 2011, NAVARRO *et al.*, 2018). Até o momento, a zeólita ZSM-5 tem fornecido os melhores resultados na pirólise catalítica (MIHALCIK *et al.*, 2011).

O processo de pirólise ainda não está viável em estágio comercial. As limitações para viabilizar a pirólise de biomassa em estágio comercial estão relacionadas com o preço da biomassa e os custos do seu transporte, bem como os custos relacionados com o processamento (CUTZ *et al.*, 2016). Entretanto, o custo relacionado com o preço da biomassa pode ser reduzido ao se utilizarem resíduos do processamento da biomassa em agroindústrias.

Assim, uma abordagem útil na área de pesquisa é o emprego do processo de micropirólise acoplado a um cromatógrafo gasoso com espectrômetro de massas (Py-GC/MS). Nessa técnica em microescala, pequenas quantidades de biomassa são necessárias, incluindo pequenas quantidades de catalisadores para estudos de pirólise catalítica, e o que torna a técnica de Py-GC/MS amplamente aplicada para prospecção (*screening*) de vários tipos de biomassa e catalisadores (MULLEN; BOATENG, 2015; MIHALCIK *et al.*, 2011).

Como a quantidade de matéria-prima é muito pequena, e o tempo de análise é relativamente baixo quando comparada à pirólise em leito fluidizado, a micropirólise foi escolhida neste trabalho para mapear matérias-primas de

diversas origens, buscando avaliar se há variabilidade química entre as diversas biomassas e resíduos agroindustriais na obtenção de aromáticos utilizando-se Zeólita ZSM-5 como catalisador.

2 Metodologia

2.1 Biomassas: as biomassas utilizadas foram eucalipto (*Eucalyptus urograndis*), bagaço e palha de cana-de-açúcar e endocarpo de macaúba. Essas biomassas foram secadas em estufa a 10°C e pulverizadas em moinho planetário Fritsch Pulverisette 7 até atingir uma granulometria menor que 80 mesh. As biomassas foram caracterizadas por análise elementar e análise imediata. Análise elementar (CHN) foi determinada usando analisador CHNS/O PE2400 Series II, da PerkinElmer. Análise imediata (umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas) foi realizada com analisador termogravimétrico da TGA-701 da LECO.

2.2 Catalisador: Zeólita comercial, NH₄-ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 23, CBV2314), que foi cedida pela Zeolyst International, e ativada em mufla a 650 °C por 6 h, para obtenção de sua forma protonada (H⁺), H-ZSM-5.

2.3 Micropirólise: Os experimentos de micropirólise foram realizados em uma sonda de pirólise Pyroprobe 5000 Series, modelo 5150, da CDS Analytical, acoplado a um GC Shimadzu GC-2010 Plus. Em torno de 1mg de uma mistura de biomassa para 10 partes de catalisador foi inserida num tubo de quartzo (25,5mm comprimento x 2,50mm diâmetro) ficando posicionada no meio do tubo entre dois chumaços de lã de quartzo. Os produtos da pirólise foram identificados usando um espectrômetro de massas Shimadzu GC-TQ8040. Experimentos de Py-GC/MS foram realizados para identificação dos compostos gerados. Os espectros de massa foram comparados ao da biblioteca NIST versão 11. Após identificação do perfil cromatográfico, realizaram-se os ensaios de Py-GC-FID em triplicata para quantificação.

A calibração no GC-FID foi realizada utilizando-se injeção líquida (diretamente no injetor do GC) de 1 µL dos padrões dos componentes citados no Quadro 2 em sete pontos de concentração entre 0,05 e 5mg/mL contendo Acenafteno (concentração 1,00mg/mL) como padrão interno (IS), dissolvidos em hexano grau cromatográfico. Utilizou-se a razão da área do analito e a área do IS em função da razão entre massa de analito e massa do IS para cálculos da calibração. Foi realizado teste F para verificação da homocedasticidade dos

resultados da calibração. Para cálculo das regressões utilizou-se o *software Origin versão 9.1.0*. Para se realizar a pirólise e quantificação simultânea, acoplou-se o micropirolisador ao GC-FID. Adicionaram-se 2 μ L do IS a 1,00mg/mL, na lã de quartzo contida na ponta do tubo de quartzo já inserido na resistência da sonda, que foi imediatamente inserida no micropirolisador.

Os experimentos de micropirólise foram realizados a 200 °C por 3min, seguidos por 600 °C (temperatura de pirólise) por 20s. Essas condições de pirólise foram baseadas em condições obtidas da literatura (SCHULTZ *et al.*, 2017). A linha de transferência foi mantida a 300 °C; forno de válvulas do micropirolisador 280°C (isoterma). A interface (entre sonda de pirólise e forno de válvulas) mantida a 45 °C em *standby*, durante a pirólise foi aquecida a 250°C e isoterma por 5 min.

A identificação e a quantificação dos compostos gerados na micropirólise foram realizadas por meio de análises no cromatógrafo gasoso usando uma coluna Zebtron ZB-1701 60mX0,25mmX0,25 μ . A temperatura do forno foi programada para ser mantida a 40°C por 8 min, seguida por uma rampa a 3°C/min até 260 °C, mantendo essa temperatura por 35min. A temperatura do injetor foi de 280°C com uma razão de *split* de 200:1. O gás de arraste usado foi hélio a uma vazão de 1ml/min. Nos ensaios de Py-GC/FID, o detector FID foi mantido a 300°C, usando hélio como gás de *make up*. Enquanto nos ensaios de Py-Gc/MS, o detector MS foi operado no modo Q3 *scan* com fonte de impacto eletrônico (EI) com intervalo de massa de 40-400 m/z, mantendo a fonte de íons a 230°C e a interface a 250°C.

3 Resultados

Os resultados da análise elementar (CHNO) e análise imediata (umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas) das biomassas utilizadas na micropirólise são apresentados no Tabela 1.

Os teores de umidade das biomassas obtidos foram em torno de 8%. Os teores de voláteis encontrados estão na faixa entre 76%-86%, sendo que o menor valor foi obtido pelo capim-elefante. Além disso, dentre as biomassas avaliadas, o capim-elefante apresentou os maiores teores de cinzas e nitrogênio, enquanto o endocarpó de macaúba possui os maiores teores de carbono fixo e carbono.

Tabela 1 – Análise elementar e imediata de eucalipto (Eurog), bagaço de cana-de-açúcar (BGA), capim- elefante (Celef) e endocarpo de macaúba (Endmac)

Parâmetros	Biomassas			
	EUROG	BGA	CELEF	ENDMAC
Umidade (%)	8,13 ± 0,08	7,63 ± 0,3	7,55 ± 0,02	8,32 ± 0,01
Voláteis (% b.s.)	86,05 ± 1,02	85,16 ± 1,43	76,35 ± 0,4	79,60 ± 0,21
Carbono fixo (% b.s.)	11,98 ± 0,14	12,12 ± 0,48	14,27 ± 0,42	18,95 ± 0,22
Cinzas (% b.s.)	1,96 ± 1,16	2,72 ± 1,01	9,38 ± 0,46	1,45 ± 0,05
Carbono (% b.s.)	47,14 ± 0,21	47,25 ± 0,36	43,91 ± 0,5	50,33 ± 0,12
Hidrogênio (% b.s.)	6,33 ± 0,08	6,17 ± 0,09	5,68 ± 0,22	6,62 ± 0,13
Nitrogênio (% b.s.)	0,05 ± 0,01	0,19 ± 0,02	0,95 ± 0,04	0,32 ± 0,01
Oxigênio (% b.s.) ^a	44,51 ± 0,60	43,67 ± 1,09	40,09 ± 0,63	42,73 ± 0,23

^a= Obtido por diferença. Fonte: Os autores.

Nos ensaios realizados de Py-GC/MS, 18 hidrocarbonetos aromáticos foram identificados pela comparação dos espectros obtidos com os espectros da biblioteca. Para realização da calibração do cromatógrafo gasoso foram utilizados os padrões apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Dados da calibração do cromatógrafo gasoso – GC-FID

Componente	Coefficiente angular (a)	Coefficiente linear (b)
Benzeno	2,0787	-0,0393
Tolueno	2,25033	-0,1213
Etilbenzeno	1,98619	0
m/p-Xileno	2,0065	-0,0366
1,2,3-Trimetil-Benzeno	2,51142	-0,0633
Indano	2,10118	-0,0778
Indeno	1,811908	0
Naftaleno	2,25428	-0,0629
2-Metil-Naftaleno	1,87149	0
1-Metil-Naftaleno	2,28368	-0,0575
2,6-Dimetil-Naftaleno	2,08226	0

Fonte: Os autores.

A Equação (1) foi utilizada na calibração:

$$\frac{A_S}{A_{IS}} = \frac{m_S}{m_{IS}} \cdot a + b \quad \frac{A_S}{A_{IS}} = \frac{m_S}{m_{IS}} \cdot a + b \quad (1)$$

onde A = área, m = massa, a= coeficiente angular, b = coeficiente linear, e os subscritos S= componente, IS = padrão interno.

Observou-se heteroscedasticidade dos resultados de todos os padrões apresentados. Portanto utilizou-se a calibração linear ponderada (WLS) e como peso a Equação (2) (MILLER; MILLER, 2010):

$$w_i = \frac{S_i^{-2}}{\sum S_i^{-2}/n} \quad w_i = \frac{S_i^{-2}}{\sum S_i^{-2}/n} \quad (2)$$

A quantificação dos compostos para os quais não havia padrão disponível foi realizada por normalização dos picos, considerando a equação do padrão com tempo de retenção anterior aos mesmos. Na Tabela 3, estão apresentados os resultados médios dos hidrocarbonetos aromáticos obtidos na micropirólise das biomassas, expressos em termos de razão percentual da massa de aromáticos gerada pela massa de biomassa pirolisada. O cálculo da massa dos componentes (hidrocarbonetos aromáticos) foi realizado utilizando-se a Equação (1).

Tabela 3 – Hidrocarbonetos aromáticos obtidos na micropirólise de eucalipto (Eurog), bagaço de cana-de-açúcar (BGA), capim-elefante (Celef) e endocarpo de macaúba (Endmac)

Componente	Tempo de retenção (min)	Rendimento de aromáticos em relação à massa da biomassa (%)			
		EUROG	BGA	CELEF	ENDMAC
Benzeno	13,435	1,59 ±0,1	1,68 ±0,17	1,43 ±0,17	1,34 ±0,14
Tolueno	17,869	4,1 ±0,23	4,06 ±0,3	3,32 ±0,48	3,29 ±0,26
Etilbenzeno	22,864	0,50 ±0,05	0,57 ±0,02	0,52 ±0,11	0,46 ±0,05
m/p-Xileno	23,29	3,93 ±0,31	3,69 ±0,21	3,15 ±0,6	3,09 ±0,27
o-Xileno	24,918	0,40 ±0,04	0,37 ±0,03	0,41 ±0,05	0,40 ±0,04
1-Etil-2-Metil-Benzeno	28,483	0,50 ±0,06	0,59 ±0,03	0,61 ±0,15	0,50 ±0,05
1,2,3-Trimetil-Benzeno	30,422	0,32 ±0,04	0,29 ±0,12	0,35 ±0,06	0,27 ±0,02
Benzofurano	32,424	0,11 ±0,005	0,18 ±0,005	0,12 ±0,01	0,22 ±0,06
Indano	33,178	0,39 ±0,04	0,43 ±0,01	0,4 ±0,06	0,32 ±0,04
Indeno	34,612	0,42 ±0,03	0,49 ±0,04	0,39 ±0,04	0,28 ±0,03
1-Etenil-3-Etil-Benzeno	35,384	0,14 ±0,01	0,16 ±0,003	0,17 ±0,03	0,12 ±0,02
Naftaleno	42,858	0,69 ±0,08	0,82 ±0,12	0,59 ±0,03	0,58 ±0,05
2-Metil-Naftaleno	48,068	1,39 ±0,07	1,48 ±0,13	1,14 ±0,14	0,88 ±0,11
1-Metil-Naftaleno	48,939	0,09 ±0,01	0,10 ±0,02	0,08 ±0,00	0,09 ±0,01
1-Etil-Naftaleno	52,381	0,07 ±0,01	0,11 ±0,01	0,09 ±0,02	0,06 ±0,01
2,6-Dimetil-Naftaleno	52,881	0,48 ±0,05	0,52 ±0,03	0,41 ±0,07	0,26 ±0,04
Fenantreno	69,913	0,07 ±0,00	0,07 ±0,02	0,05 ±0,00	0,05 ±0,03
1-Metil-Fenantreno	73,853	0,07 ±0,01	0,09 ±0,02	0,06 ±0,01	0,05 ±0,03
Compostos identificados		15,3%	15,7%	13,3%	12,2%
Compostos não identificados		2,00%	2,82%	1,78%	1,79%
Rendimento total		17,26%	18,49%	15,07%	14,02%

Fonte: Os autores.

4 Conclusões

Não se observou diferença na seletividade dos compostos obtidos em relação ao tipo de biomassa pirolisada. Com base no perfil cromatográfico, a zeólita ZSM-5 apresentou resultados semelhantes em termos de hidrocarbonetos aromáticos gerados durante a micropirólise, independentemente da fonte de biomassa.

Os compostos p/m-xileno e tolueno representam, cada um, cerca de 25% de massa na composição total dos hidrocarbonetos aromáticos gerados nas condições de micropirólise catalítica e avaliadas no presente trabalho. Os resultados obtidos mostram que é possível obter esses componentes com relativa seletividade a partir de fontes renováveis de carbono.

Referências

- CARPENTER, D.; WESTOVER, T. L.; CZERNIK, S.; JABLONSKI, W. Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors. **Green Chemistry**, v. 16, p. 384-406, 2014.
- CUTZ, L.; HARO, P.; SANTANA, D.; JOHNSON, F. Assessment of biomass energy sources and Technologies: The case of Central America. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 1.411-1.431, 2016.
- CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. **Energy Fuels**, v. 18, p. 590-598, 2004.
- DIAS, J. D. S. dos SANTOS, D.T. dos; BRAGA, M.; ONOYAMA, M. M.; MIRANDA, C. H.; BARBOSA, P. F.; ROCHA, J. D. Produção de briquetes e pêsletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais. **Documentos 13**. Brasília: Embrapa Agroenergia, 2012.
- EVARISTO, A. B.; MARTINO, D. C.; FERRAREZ, A. H.; DONATO, D. B.; CARNEIRO, A. D. C. O.; GROSSI, J. A. S. Potencial energético dos resíduos do fruto da macaúba e sua utilização na produção de carvão vegetal. **Ciência Florestal**, v. 26, p. 571-577, 2016.
- KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable Sustainable Energy Review**, v. 57, p. 1.126-1.140, 2016.
- LAP, Tjerk *et al.* Pathways for a Brazilian biobased economy: towards optimal utilization of biomass. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 13, n. 3, p. 673-689, 2019.
- MA, J.; SHI, S.; JIA, X.; XIA, F.; MA, H.; GAO, J.; XU, J. Advances in catalytic conversion of lignocellulose to chemicals and liquid fuels. **Journal of Energy Chemistry**, v. 36, p. 74-86, 2019.
- MIHALCIK, D. J.; MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A. Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, p. 224-232, 2011.

MILLER, J. N.; MILLER J. C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**. 6. ed. Harlow: Pearson Education, 2010.

MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A. Production of Aromatic Hydrocarbons via Catalytic Pyrolysis of Biomass over Fe-Modified HZSM-5 Zeolites. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 3, p. 1.623-1.631, 2015.

NAVARRO, R. M.; GUIL-LOPEZ, R.; FIERRO, J. L. G.; MOTA, N.; JIMÉNEZ, S.; PIZARRO, P.; CORONADO, J. M.; SERRANO, D. P. Catalytic fast pyrolysis of biomass over Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcite-like precursors: Influence of Mg/Al ratio. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 134, p. 362-370, 2018.

SCHULTZ, E. L.; MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A. Aromatic hydrocarbon production from eucalyptus urophylla pyrolysis over several metal-modified ZSM-5 catalysts. **Energy Technology**, v. 5, p. 196-204, 2017.