

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Pirólise Rápida da Hemicelulose da Palha de Cana-de-açúcar

AUTORES:

Renata S.L. Carvalho, Ialy Silva Barros, Lígia Martinelli Faria, Isaías Barbosa Soares, George Jackson de Moraes Rocha, José Geraldo A. Pacheco

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química.

PIRÓLISE RÁPIDA DA HEMICELULOSE DA PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR

Abstract

Future biorefineries will produce fuels and chemicals from lignocellulosic biomass. Hemicellulose, the second most abundant component of lignocellulosic biomass, is formed by a mixture of sugars that are not easily fermentable. In the process of ethanol production from lignocellulose, the hemicellulose is usually discharged. The objective of this work was the study of the fast pyrolysis of hemicellulose from sugarcane straw. Hemicellulose was obtained by hydrothermal hydrolysis of straw at 180 °C for 15 minutes. Pyrolysis was carried out at 600 °C for 15 seconds in a micro-pyrolyser connected to a GC-MS. Results show that the products are formed mainly by oxygenated compounds containing aromatic function, ketones, alcohols and esters. Hydrocarbons, carboxylic acids, aldehydes and sugars were also identified. Production of CO₂ contributed to the deoxygenation of products reaction. The pyrolysis products indicate that the bio-oil obtained from fast pyrolysis can be used as fuel for burning in furnaces with oxygen content similar to ethanol.

Introdução

Muitas pesquisas têm sido feitas para a busca de fontes de biocombustíveis renováveis. As biorrefinarias são fábricas que integram processos para produzir combustíveis, eletricidade e produtos químicos a partir de biomassa. O processamento da biomassa lignocelulósica pode envolver a extração de carboidratos, celulose, lignina e óleos (1). Os resíduos da agricultura representam importante fonte de biomassa. Em particular, a indústria sucroalcooleira desperdiça grande quantidade de resíduos de palha de cana de açúcar no campo ou quando é queimada nos campos contribuindo para aumento da poluição atmosférica.

No desenvolvimento da tecnologia de produção de etanol a partir de resíduos de biomassa, a lignocelulose é obtida e a hemicelulose é desprezada (1). A hemicelulose corresponde a um polissacarídeo o qual é o segundo componente mais abundante dos materiais lignocelulósicos, compondo 25 a 35% em peso da biomassa. É formada pela mistura de açúcares como a galactose, xilose, arabinose, dentre outros (2). A conversão da hemicelulose em combustível é complicada, por se tratar de um polissacarídeo heterogêneo e apresentar baixa fermentabilidade (3). Por isso, corresponde ao polissacarídeo mais desperdiçado na produção de etanol celulósico (4). Uma alternativa para tentar solucionar este problema seria o uso da pirólise da hemicelulose para obtenção do bio-óleo.

A pirólise consiste num tratamento térmico que ocorre na ausência de oxigênio, ou na presença de oxigênio em baixas concentrações (2). A pirólise de materiais lignocelulósicos promove a formação de frações gasosas, do carvão vegetal e do bio-óleo, sendo que os dois últimos podem ser aproveitados como combustíveis (5). Para maximizar a fração líquida dos produtos, usa-se a pirólise rápida, a qual ocorre a altas temperaturas e taxas de aquecimento, gerando até 75% em frações líquidas (2). O bio-óleo possui densidade 2 vezes maior do que biomassa peletizada, podendo ser transportado com baixo custo para queima em caldeiras (6). A fração líquida é formada, principalmente, por mistura de água, guaiacóis, catecóis, siringóis, vanilina, isoeugenol, furancarboxaldeídos, pironas, ácidos carboxílicos, hidróxi-aldeídos, hidróxi-cetonas, açúcares e compostos fenólicos (2).

Metodologia

- Hidrólise Hidrotérmica da Palha de Cana-de-açúcar

Uma quantidade de 500 g em base seca de palha de cana-de-açúcar triturada foi misturada a um volume de 5 litros de água, numa proporção água/ biomassa de 10:1, em um reator Regmed de 30 litros. A reação de hidrólise ocorreu a uma temperatura de 180°C durante 15 minutos (7). Na saída do reator, separou-se a fração líquida de hemicelulose dissolvida em água e a fração sólida composta de material lignocelulósico, por meio de uma filtração em tecido. A fração sólida foi submetida a uma lavagem com água para a remoção da hemicelulose residual. Uma alíquota de hemicelulose foi congeladas a -80°C em um freezer SANYO Ultra Low por 24 horas e posteriormente colocadas em um liofilizador FTS System durante 12 horas, obtendo-se uma amostra sólida.

- Pirólise rápida das biomassas

A pirólise rápida ocorreu em um micropirolisador CDS Pyroprobe 5200, acoplado a um cromatógrafo a gás com espectrômetro de massa Shimadzu GC/MS QP 2010 Plus, usando como gás de arraste o hélio, coluna DB-5MS com espessura de 0,25 µm, 30 m de comprimento e diâmetro de 0,25 mm, operando a 45°C por 5 minutos, seguido de rampa de temperatura de 4°C min⁻¹ até 240°C na qual permaneceu por 10 minutos. A fonte de íons foi aquecida a 250°C e a interface a 290°C, sendo a análise realizada no modo scan adquirindo massas no intervalo de 40-400 m/z. A pirólise ocorreu a 600°C, numa taxa de aquecimento de 10.000 K s⁻¹ e um tempo total de aquecimento de 15 segundos. A interface do pirolisador foi aquecida a 110°C por 1 minuto, para secar a biomassa, aumentando-se para 275°C por 4 minutos. A linha de transferência e a válvula do pirolisador foram mantidas a 275°C. Os produtos de reação foram identificados com ajuda da biblioteca de compostos NIST de espectros de massa. Foram considerados apenas os picos com percentual de área superior a 0,5%.

O teor médio de oxigênio nos produtos de pirólise foi calculado pela Equação 1.

$$\text{Teor de oxigênio médio (\%)} = \sum_i^n 16 \times n_{O_i} \times w_i / M_i \quad \text{Equação (1)}$$

Sendo: n = número de compostos identificados. n_{O_i} = número de átomos de oxigênio no composto i; w_i = área percentual do composto i; M_i = massa molar do composto i.

Resultados e Discussão

- Hidrólise Hidrotérmica da Palha

A hidrólise hidrotérmica de 500 g de palha resultou na produção de hemicelulose dissolvida em água e 1365,7g da fase sólida rica em lignocelulose com 75,69% de umidade, correspondendo a 331,92g em base seca. O balanço de massa global da hidrólise é apresentado na Tabela 1. A massa em base seca de hemicelulose foi obtida a partir da determinação da umidade da solução de hemicelulose por método gravimétrico antes e após a liofilização. Os voláteis e finos foram calculados por diferença.

Tabela 1. Balanço de massa da hidrólise hidrotérmica da palha de cana (500 g em base seca)

Produtos	Umidade (%)	Massa Úmida (g)	Massa em Base Seca (g)	Percentual (%)
Lignocelulose	75,7	1365,4	331,9	66,4
Hemicelulose	---	---	118,7	23,7
Voláteis + finos	---	---	49,4	9,9

- Pirólise rápida da hemicelulose

A pirólise rápida da hemicelulose resultou em cromatograma dos produtos, conforme apresentado na Figura 1. Através da biblioteca NIST e com base no espectro de massa das substâncias obtidas nas pirólises, foram identificados os compostos correspondentes aos principais picos.

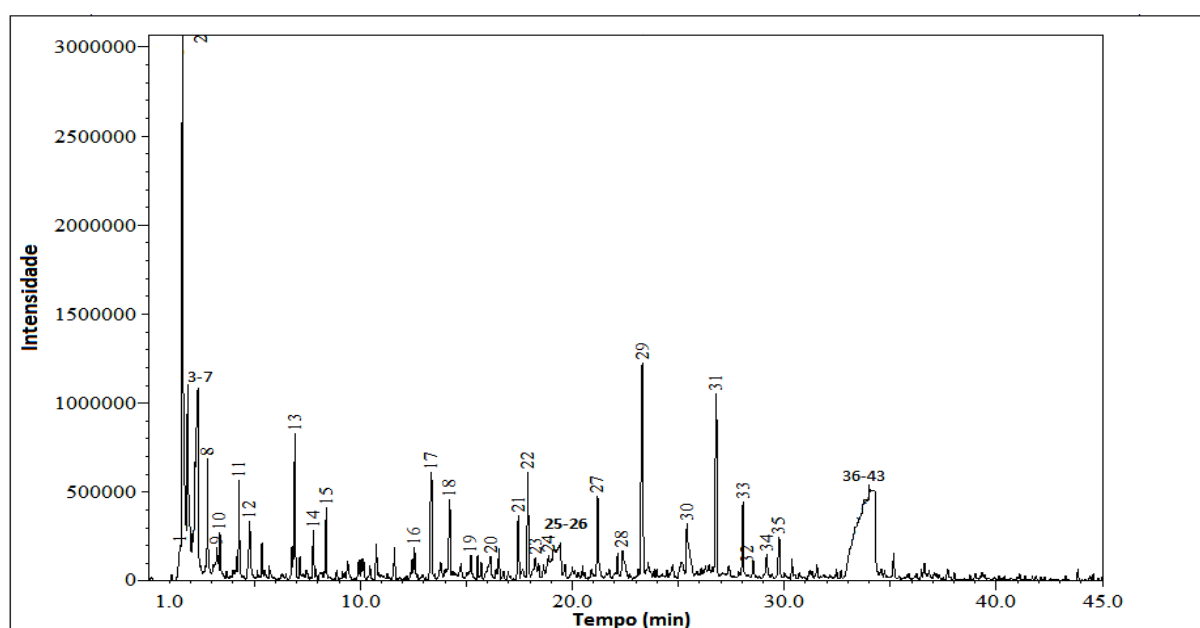


Figura 1. Cromatograma dos produtos da pirólise da hemicelulose da palha de cana-de-açúcar a 600°C.

Dentre os compostos expostos na Figura 1, os mais abundantes em termos de áreas percentuais foram: (1) Etanal (acetaldeído) (C_2H_4O), (2) dióxido de carbono (CO_2), (3) Metilglioxal ($C_3H_4O_2$), (4) Gliceraldeído ($C_3H_6O_3$), (5) Butanodiona ($C_4H_6O_2$), (6) Etil vinil carbinol ($C_5H_{10}O$), (7) Ácido acético ($C_2H_4O_2$), (8) Hidroxi-propanona ($C_3H_6O_2$), (11) ácido acético, 1-metilpropil éster ($C_6H_{12}O_2$), (13) Furil álcool ($C_5H_6O_2$), (17) Fenol (C_6H_6O), (18) 3,4-dihidroxi-3-ciclobutene-1,2-dione ($C_4H_2O_4$), (22) 2-metoxi-fenol ($C_7H_8O_2$), (27) 3-etil-Fenol ($C_8H_{10}O$), (29) 2,3-dihidro-benzofurano (C_8H_8O), (31) 4-hidroxi-3-metilacetofenona ($C_9H_{10}O_2$), (33) 1,4-dimetoxi-fenol ($C_8H_{10}O_3$), (39) Levoglucosan ($C_6H_{10}O_5$), (41) D-alose ($C_6H_{12}O_6$) e (42) Guaiacilacetona ($C_{10}H_{12}O_3$).

Dentre estes, os produtos mais característicos da pirólise da hemicelulose são os compostos derivados dos açúcares que constituem a hemicelulose: galactose, xilose e arabinose. Os compostos individuais obtidos com maior concentração foram: dióxido de carbono (11,29%), ácido acético (3,12%), 2,3-dihidro-benzofurano (6,14%), 4-hidroxi-3-metilacetofenona ($C_9H_{10}O_2$) (4,38%) e o levoglucosan misturado a outros açúcares (3,72%).

A Figura 2 mostra a distribuição das funções orgânicas nos produtos de pirólise da hemicelulose, através das áreas percentuais dos compostos identificados.

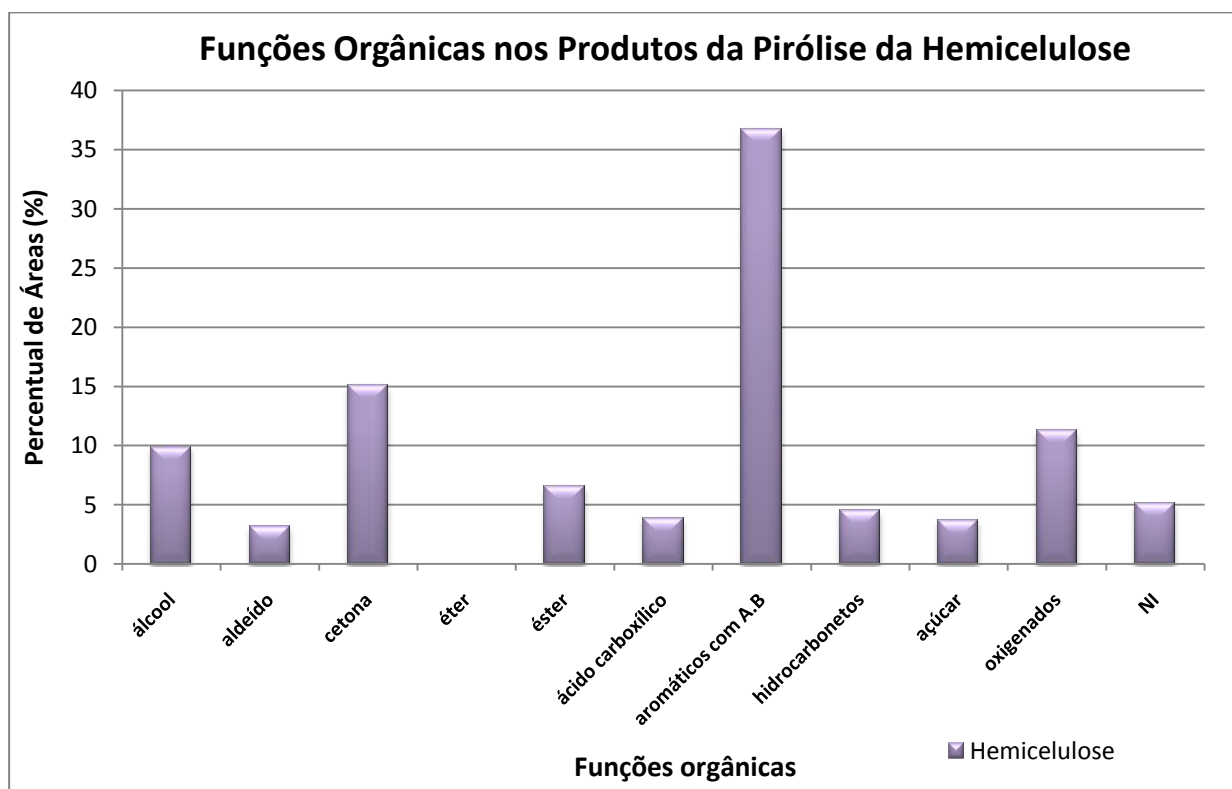


Figura 2. Gráfico com a distribuição das funções orgânicas dos produtos da pirólise da hemicelulose da palha de cana-de-açúcar a 600°C. Sendo A.B = anéis benzênicos e NI = compostos não identificados.

A Figura 2 mostra que os produtos derivados da pirólise da hemicelulose apresentam álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos, hidrocarbonetos, açúcares e outros compostos oxigenados. Os compostos mais produzidos foram compostos oxigenados contendo anéis benzênicos e funções fenólicas. O teor de fenólicos foi de 17,6%. O teor de compostos não identificados foi de 5%. É importante notar o teor de hidrocarbonetos próximo a 5%, o que pode contribuir com a estabilidade do bio-óleo. Foi observada também a formação de CO₂ que contribui com a desoxigenação dos produtos. A partir da equação 1, determinou-se o teor médio de oxigênio dos produtos de pirólise foi 31,1%, similar ao teor de oxigênio no etanol que é de 34,8% em peso.

Na Figura 3, tem-se a distribuição dos compostos obtidos pela pirólise da celulose de acordo com o número de átomos de carbono presentes neles.

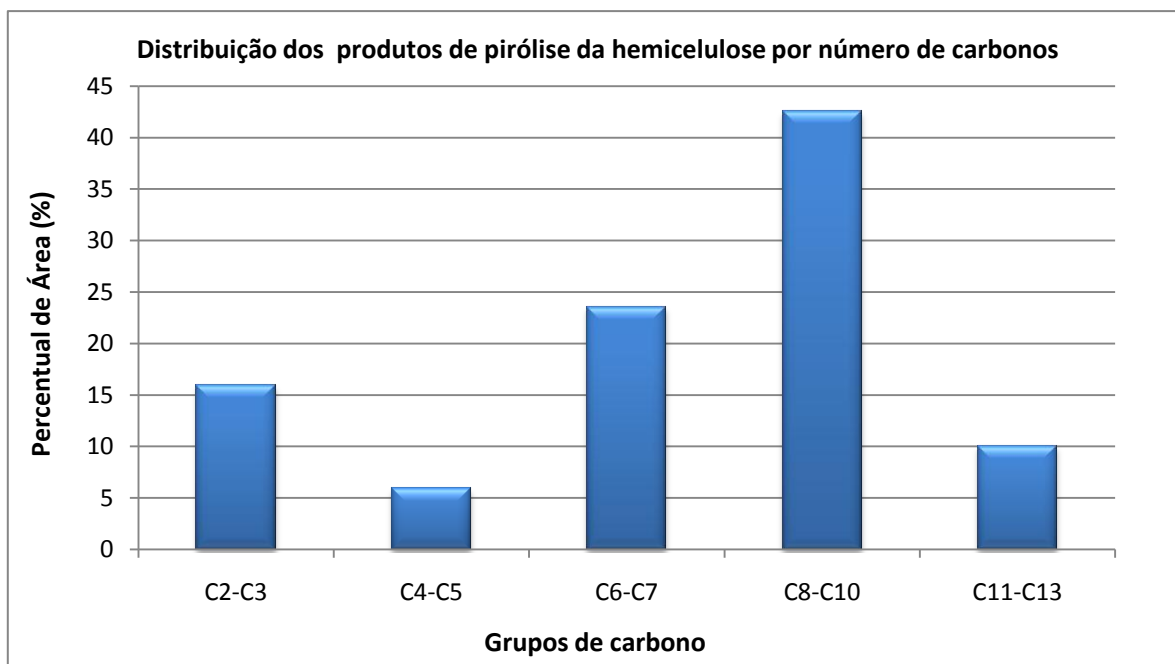


Figura 3. Gráfico com a distribuição dos compostos presentes nos produtos da pirólise da hemicelulose da palha de cana-de-açúcar a 600°C.

Na Figura 3, observa-se a predominância de compostos formados por oito a dez átomos de carbono em sua estrutura, e seguidos dos compostos que contém seis a sete átomos de carbono. Há pequena formação de compostos com quatro a cinco átomos de carbono na estrutura.

Conclusões

A pirólise rápida da hemicelulose da palha de cana de açúcar representa uma alternativa para o aproveitamento da hemicelulose que geralmente é descartado no processo de produção de etanol lignocelulósico. Os produtos de pirólise rápida da hemicelulose são formados principalmente por compostos oxigenados contendo anéis aromáticos, cetonas, álcoois e ésteres. Foram identificados também hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, aldeídos e açúcares. A liberação de CO₂ contribuiu com a desoxigenação dos produtos de reação. Os produtos de pirólise indicam que o bio-óleo obtido da pirólise rápida pode ser usado como combustível na queima em fornos, com teor de oxigênio similar ao presente no etanol.

Agradecimentos

Os autores agradecem a PETROBRAS pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. SAHA, B.C. Hemicellulose Bioconversion. *J Ind Microbiol Biotechnol*, v.30, p.279-291, 2003.
2. D. Mohan; C. U. Pittman; P. H. Steele, Pyrolysis of Wood/Biomass for Biooil: A Critical Review, *Energy & Fuels* 20 (2006) 848–889.

3. GÍRIO et al. Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments. Journal of Scientific & Industrial Research, v.67, p.849-864, 2008.
4. GÍRIO et al. Hemicellulose for fuel ethanol: A review. Bioresource Technology, v.101, p.4775-4800, 2010.
5. CARDOSO, A.L. **Pirólise lenta de serragem de eucalipto para produção de bioóleo e carvão.** Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2004. Dissertação (Mestrado em Química).
6. P. C. Badger; P. Fransham. Biomass and Bioenergy, v.30, p.321-325, 2006.
7. GOUVEIA, E.R.; NASCIMENTO, R.T.; SOUTO-MAIOR, A.M.; ROCHA. G.J.M. **Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar.** Química Nova, v. 32, n.6, p.1500-1503, 2009.