

PIRÓLISE RÁPIDA ANALÍTICA (Py-GC/MS) DO BAGAÇO DE SISAL

Tácia Thaisa de Lima Silva¹, Erick Caique Santos Costa², Joana Maria de Farias Barros³, Renata Martins Braga⁴, Dulce Maria de Araújo Melo⁵

¹Mestre em Ciências Naturais e Biotecnologia Universidade Federal de Campina Grande – UFCG - CES. Cuité – PB. thaciathaisa@gmail.com

²Mestrando em Ciências Naturais e Biotecnologia Universidade Federal de Campina Grande – UFCG - CES. Cuité – PB. erick.ca.ique@hotmail.com

³ Professora adjunta da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG - CES. Cuité – PB. joanamfb@gmail.com

⁴Professora adjunta da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN – Natal. Renatabraga.r@gmail.com

⁵Professora adjunta da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN – Nata. daraujomelo@gmail.com

RESUMO

A pirólise de biomassa utiliza rejeitos orgânicos por conversão termoquímica produzindo compostos oxigenados de menor peso molecular, visando principalmente à produção de energia. O teor dos componentes lignocelulósicos (celulose, hemicelulose, lignina) além da umidade e cinzas é o que confere os produtos finais do processo, sendo eles o bio-óleo, carvão e gás. Este trabalho tem a finalidade de realizar a pirólise rápida analítica do bagaço do sisal *Agave sisalana* Perrine, encontrado na região do curimataú paraibano e suas possíveis aplicações. Foram analisados 28 picos no cromatograma produzido pelo processo pirolítico do bagaço de sisal e observou-se este apresentou como resultados uma variedade de compostos oxigenados caracterizados como pertencentes às classes de fenol, álcool, aldeído, éter, éster e hidrocarbonetos, todos característicos da decomposição de biomassa lignocelulósica.

Palavras chave: Biomassa, Sisal, Pirólise.

1. INTRODUÇÃO

A biomassa lignocelulósica é composta por uma mistura complexa de polímeros naturais, formada por celulose, hemicelulose, lignina e pequenas quantidades de materiais existentes na parede celular dos vegetais (SANTOS, 2011, p.9). Sua matéria vegetal é proveniente da fotossíntese que converte a energia solar em energia química. A principal finalidade da conversão da biomassa é transformá-la em produto de alta eficiência energética e economicamente viável, que possa ser utilizada para a substituição de fontes de energias não renováveis.

Segundo Cortez et al., (2008) a biomassa pode ser obtida de vegetais não lenhosos, de vegetais lenhosos e também de resíduos orgânicos, nos quais abrange os resíduos agrícolas que são as palhas, cascas de frutos, cereais, bagaços, resíduos das podas, entre outros, que podem apresentar grande potencial para serem utilizados na produção de energia, (SAITER 2008).

O sisal é uma planta nativa do México pertencente à família das Monocotiledôneas, sua fibra é a mais produzida em todo o mundo, correspondendo a 70% da produção de todas as fibras comercializadas, sendo classificada como um resíduo agrícola. No Brasil ele é cultivado desde o início do século XX, porém, atualmente a cultura do sisal encontra-se apenas nos estados da Bahia, Paraíba e Rio Grande do Norte, com respectivamente 93, 3,5 e 3% da produção nacional (MARTIN et al. 2009, p.40).

Das folhas do sisal, apenas 3% a 5% do seu peso são constituídas de fibras, os 95% restantes são resíduos totalmente descartados, pois devido à presença de fibras neste material, o mesmo não pode ser utilizado como ração animal nem como adubo. Contudo, devido a essas características o bagaço de sisal pode ser um material promissor para a produção de energia e insumos químicos através dos processos de conversão térmica de biomassa.

Dessa maneira, dentre os processos de conversão de biomassa em energia, a pirólise tem merecido destaque para a produção de biocombustíveis e de produtos energéticos e vem sendo estudado por pesquisadores de todo o mundo. Os países da Europa, por exemplo, investem cerca de 12 milhões de dólares por ano na tecnologia de pirólise rápida de biomassa para a produção de líquidos (BRAGA, p. 4, 2012).

Portanto, Pirólise é o processo de degradação termoquímica de biomassa, na ausência parcial ou total de um agente oxidante, realizado pela quebra das ligações químicas de cadeias carbônicas

através do calor fornecido à biomassa. Uma parte dos produtos é reduzida a carbono e a outra parte é composta por uma fração volátil que dá origem ao bio-óleo. Este processo tornou-se rota de conversão de biomoléculas para a produção de líquidos que dão origem a fontes de energia ou de insumos químicos (FOSTER et al. 2012, p. 154).

Segundo Jenkins (1998, p.18), a pirólise de biomassa apresenta uma grande vantagem econômica, pois além de possuírem uma vasta quantidade de constituintes orgânicos, estes resíduos estão disponíveis em grande quantidade no meio ambiente e geralmente são descartados sem reutilização. O bagaço de sisal é um tipo de rejeito orgânico não apresenta nenhuma aplicabilidade em seu estado bruto, mas pode ser aproveitado por meio de processos termoquímicos para a geração de novos produtos contribuindo para a redução dos impactos ambientais causados pelo seu acúmulo. Assim, este trabalho tem a finalidade de realizar a pirólise rápida analítica do bagaço do sisal *Agave sisalana* Perrine, encontrado na região do curimataú paraibano e suas possíveis aplicações.

2. METODOLOGIA

O bagaço do sisal (*Agave sisalana* Perrine) foi coletada ainda úmido entre o período de Janeiro e Fevereiro de 2015 na região do curimataú paraibano no município de Sossêgo caracterizado pelos seguintes dados geográficos:

QUADRO 1: Dados geográficos do Município de Sossêgo.

Superfície	15 475 hectares 154,75 km ² (59,75 sq mi)
Altitude	580 metros de altitude
Coordenadas geográficas decimais	Latitude: -6.76567 Longitude: -36.2452
Coordenadas geográficas sexagesimais	Latitude: 6° 45' 56" Sul Longitude: 36° 14' 43" Oeste

FONTE: IBGE

2.1 Local de execução

O procedimento de caracterização do bagaço do sisal foi realizado na Universidade Federal de Campina Grande, *campus* Cuité, no laboratório de síntese Marie Curie. A pirólise foi realizada na Universidade Federal do Rio Grande do Norte, no laboratório de Tecnologia Ambiental.

2.2 Caracterização do bagaço de sisal

Esta análise se refere ao conteúdo em porcentagem de massa da umidade, cinzas, voláteis e composição lignocelulósica da biomassa. O método utilizado foi baseado no protocolo da Embrapa algodão N° 236, 2010.

2.3 Pirólise rápida do bagaço de sisal

A pirólise rápida da biomassa foi realizada no pirolisador 5200 HP-R da CDS Analytical, com temperatura de 500°C. Os vapores produzidos pela decomposição térmica do material foram arrastados através do fluxo de gás hélio de 50 mL min⁻¹. O equipamento foi acoplado a um cromatógrafo a gás 3900 da Varian GC-MS, com uma coluna cromatográfica VF-5ms de 60 metros de comprimento e com 0,25 mm de diâmetro. A programação de temperatura de aquecimento da coluna foi ajustada para iniciar as análises a 40°C, permanecendo nessa temperatura durante 4 minutos, em seguida foi aquecida a 10°C min⁻¹ até 280°C, permanecendo por 14,50 minutos.

Os resultados desta pesquisa foram avaliados através da tentativa de investigação dos compostos pelas bibliotecas comerciais de espectros de massas Wiley NBS e NIST. Já a questão da avaliação semi quantitativa foi baseada no método da normalização interna, que considera a soma das áreas cromatográficas como 100% da amostra e a área do pico de cada composto foram calculadas pela relação do somatório total de áreas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da biomassa

A Tabela 1 apresenta os resultados da caracterização da biomassa de sisal.

TABELA 1: Caracterização das biomassas.

Caracterização	Bagaço de sisal (%)
Umidade	10,51

Cinzas	10,32
Voláteis	71,7
Carbono fixo	7,47

**Composição
Lignocelulósica**

Celulose	74,25
Hemicelulose	10,04
Lignina	9,64

Os valores obtidos das amostras acima se assemelham aos de Martin et al (2009) que demonstraram resultados para celulose, hemicelulose e lignina por volta de 77,3, 10,3 e 11,4% respectivamente. Megiatto (2006) fez o estudo das fibras de sisal e também apresenta valores de referência aproximados para a celulose, hemicelulose e lignina entre 65,5, 18,9 e 12,3% respectivamente. Os resultados encontrados para o bagaço de sisal são semelhantes aos percentuais encontrados no trabalho de Martin et al (2010, p.15), que analisaram amostras do bagaço de sisal fornecidas pela Embrapa algodão de Campina Grande-PB, também apresentam semelhanças ao trabalho de Andrade et al. (2012, p.31), que utilizaram as fibras do sisal em seu trabalho. Contudo, vale salientar que não existem valores de referência exatos para as biomassas, pois muitos fatores contribuem para tal resultado como o solo, o clima e até mesmo fatores genéticos (BALAT 2011, p. 859).

Bridgwater (2012, p.69), propõe valores de umidade de base seca da biomassa de até 10%, pois para a aplicação em processos de conversão térmica de biomassa, altos valores de umidade demandam mais energia para etapa de secagem que antecipa a degradação térmica da mesma.

Já as cinzas representam os metais presentes no material lignocelulósico, LIMA (p. 36 2013), mostra teores de cinzas para o bagaço de sisal de 8,50%, Cerqueira (2013, p.45), aponta resultados de 12% valores próximos ao percentual encontrado para cinzas visto na Tabela 1. As cinzas podem atuar como catalisadores modificando os mecanismos de reações da biomassa no processo de pirólise, como afirma Santos (2013, p.86). Além disso, biomassas que apresentam teores de cinzas elevados em sua composição necessitam de temperaturas mais elevadas para a decomposição total do material. Os estudos de Gomez (2002, p.183), afirmam que isto ocorre por

interferências na transferência de calor no interior das partículas e da difusão dos voláteis para fora delas devido ao seu baixo potencial calorífico.

O teor de voláteis representa a porção volátil do material composto por gases e vapores que através das reações de craqueamento dão origem aos produtos finais no processo. Por estes resultados observa-se que o valor da amostra analisada se aproxima dos resultados obtidos por Braga (2012, p.66).

3.2 Pirólise rápida do bagaço de sisal

Os produtos encontrados no cromatograma da pirólise rápida do bagaço do sisal seguidos do seu tempo de retenção e as áreas percentuais estão apresentados na Tabela 2.

TABELA 2: Principais produtos da pirólise do bagaço de sisal a 500°C.

Pico	Tr (min)	Composto BS	Classe	Área do pico (%)
1	6,14	Não identificado	X	9,81
2	6,51	2-pentanol acetato	Álcool	15,35
3	6,97	d-alanina	aldeído	6,43
4	8,11	Tolueno	Benzeno	5,61
5	8,76	2-etil-5-metil furano	Éter	1,31
6	9,06	2-5-dimetil furano	Éter	4,5
7	9,22	2-metil-ciclopentanona	Hidrocarboneto	1,15
8	9,36	2-furano metanol	Álcool	1,31
9	10,23	2-metil-2-ciclopentenona	Cetona	4,54
10	10,55	2-metil-ciclopentanona	Cetona	2,12
11	10,76	2,4-hexadieno	Hidrocarboneto	1,22
12	11,24	3-metil-2-ciclopentenona	Cetona	4,05
13	11,43	Fenol	Fenol	3,53
14	12,24	3-metil- 1,2-ciclopentanodiona	Cetona	3,03

15	12,43	2,3-dimetil-2-ciclopentenona	Cetona	2,47
16	12,67	3-metil-fenol	Fenol	2,04
17	12,82	3,4,4-trimetil-2-ciclopentenona	Cetona	1,07
18	13,0	4-metil fenol	Fenol	6,46
19	13,28	3-metil-1-carboxaldeído-3-ciclohexeno	Aldeído	2,88
20	13,42	Nonano	Hidrocarboneto	2,57
21	14,17	2,3-dimetil fenol	Fenol	1,77
22	14,42	4-etil-fenol	Fenol	1,43
23	14,82	2,3-dimetil-1-pentanol	Álcool	3,06
24	15,21	4-metil-benzaldeído	Aldeído	2,38
25	16,24	Ácido carbônico alil nonil ester	Ester	2,07
26	16,36	1(3-metoxifenil) etanona	Cetona	1,43
27	16,58	4-hidroxi-3-metilacetofenona	Cetona	1,21
28	17,04	Não identificado	X	1,37

Foram analisados 28 picos, onde o produto majoritário foi o 2-pentanol acetato, apresentando 15,31% do somatório da área dos picos cromatograficos, seguido do 4-metil fenol (6,46%) e da d-alanina (6,43%). Não foi detectada a presença de levoglucosano e seus derivados, os quais são os principais compostos formados pela decomposição da celulose. Braga (2012, p.110), afirma que a presença dos metais nas cinzas pode causar reações secundárias de craqueamento dos vapores, convertendo o levoglucosano em compostos de menor peso molecular, cita ainda que o Na^+ , K^+ e Ca^{2+} influenciam a formação desses compostos. Com base neste aspecto, verificou-se que na caracterização das cinzas da biomassa ilustrada na Tabela 1, esses três íons formam grande parte da sua composição, o que provavelmente influenciou para que não houvesse formação do levoglucosano.

Entretanto, Lu et al. (2011, p. 436) e Compton (2011, p.177), afirmam que reações de craqueamento e hidrólise do levoglucosano, podem produzir furano e derivados de acordo com o aumento da temperatura e do tempo de residência. No cromatograma do bagaço do sisal verificou-se a presença do 2-etil-5-metil furano (1,31%) e 2-5-dimetil furano (4,5%), este último um composto utilizado na indústria petroquímica como aditivo de biocombustíveis, segundo Hu et al. (2009, p.1746).

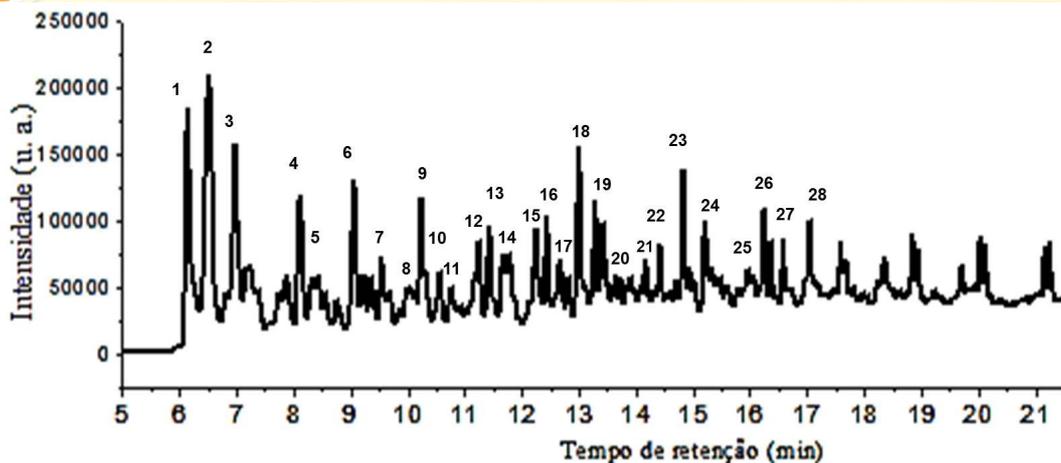
Stefanidis et al. (2016, p.10), diz que principalmente as cetonas cíclicas, aldeídos e álcoois podem ser derivados da decomposição da celulose assim como também da hemicelulose, no cromatograma do bagaço de sisal foram encontrados 6 compostos derivados das cetonas com sua área correspondente, sendo eles: 2-metil-2-ciclopentenona (4,54%), 2-metil-ciclopentanona (2,12%), 3-metil-2-ciclopentenona (4,05%), 3-metil- 1,2-ciclopentanodiona (3,03%), 2,3-dimetil-2-ciclopentenona (2,47%), 1(3-metoxifenil) etanona (1,43%), 4-hidroxi-3-metilacetofenona (1,21%). Além disso, como produtos da decomposição da celulose e hemicelulose tem-se ainda: Tolueno (5,61%), 3-metil-1-carboxaldeído-3-ciclohexeno (2,88%), 4-metil-benzaldeído (2,38%), 2-pentanol acetato (15,35%) e 2-furano metanol (1,31%).

A decomposição da lignina no processo de pirólise resulta na formação de compostos fenólicos e ocorre por volta de 500°C. Baseado na composição da lignina, Braga (2012, p.114), afirma que sua despolimerização origina os compostos fenólicos que podem ser substituídos nas posições 2, 4 e 6 por $-CH_3$, $-H$ ou $-OH$. No cromatograma analisado observou-se a presença dos seguintes compostos e seus respectivos percentuais de área: Fenol (3,53%), 3-metil-fenol (2,04%), 4-metil-fenol (6,46%) e 4-etil fenol (1,77%). Río et al. (2007, p.42) apresenta em seu trabalho resultados para os compostos derivados da lignina do sisal, com a presença de fenol, vanilina, siringol, guaicol dentre outros compostos fenólicos citados.

O trabalho de Andrade et al. (2012, p.34) mostra os resultados obtidos da pirólise das fibras de sisal cedidas por um fabricante de cordas em Portugal, onde foram identificados 28 picos pelo cromatograma por eles analisados e confirmam a ausência de levoglucosano e derivados e a presença de cetonas como produtos da decomposição da celulose, além da presença de alguns compostos fenólicos, de furanos, álcoois e do tolueno correspondentes aos compostos supracitados na análise do cromatograma do bagaço de sisal.

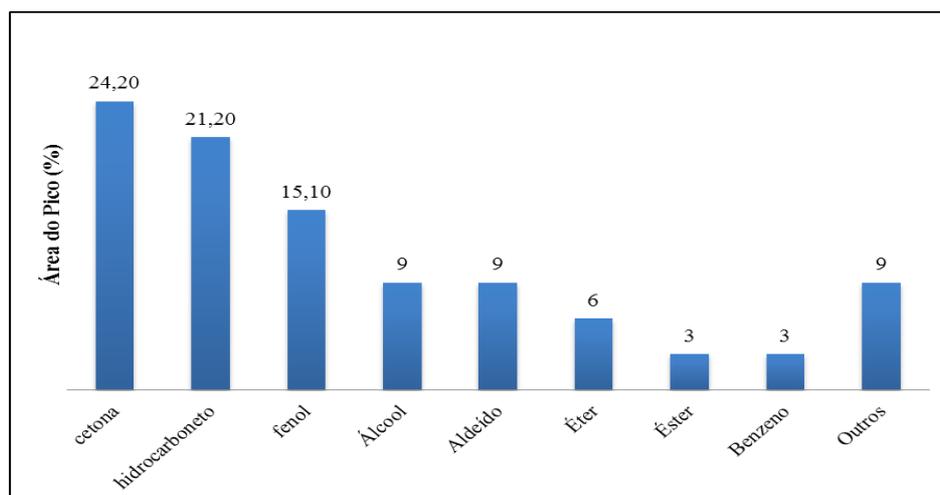
O resultado da pirólise do bagaço do sisal está representado na figura 1, cujo foi utilizado como padrão de comparação entre os resultados das pirólises catalíticas do mesmo.

FIGURA 1: Cromatograma dos produtos da pirólise do bagaço do sisal.



A Figura 2 ilustra os percentuais das principais classes de compostos identificados no cromatograma do bagaço de sisal. De acordo com o gráfico o percentual identificado como outros relaciona-se aos compostos que não foram identificados pelo banco de dados do programa em uso. É possível observar que a biomassa apresentou um alto percentual de cetonas produzidas pela decomposição da celulose semelhante aos resultados de Andrade et al. (2012, p.34), isto se deve ao fato de que o bagaço de sisal apresentou um teor de celulose elevado em comparação á biomassa citada no trabalho de Braga et al. (2015, p.5) e Santos et al. (2012, p.1005).

FIGURA 2: Percentual das principais classes de compostos identificados no cromatograma do bagaço de sisal.



4. CONCLUSÃO

Os resultados da caracterização do bagaço de sisal mostraram que esta biomassa tem um alto teor de celulose, e a presença dos metais que compõe as cinzas do material interferiu nos produtos da decomposição da celulose, inibindo a formação do levoglucosano e seus derivados, a partir das suas reações secundárias de craqueamento que produziu uma grande quantidade de cetonas.

Os furanos obtidos da pirólise do bagaço do sisal (2-etil-5-metil furano e 2-5-dimetil furano) também são produzidos por reações de craqueamento do levoglucosano, sendo o último um composto utilizado na indústria petroquímica como aditivo de biocombustíveis, segundo Hu et al. (2009, p.1746).

Portanto, os estudos analíticos do bagaço do sisal mostraram que esta biomassa apresenta resultados promissores, com aplicabilidade industrial na produção de resinas fenólicas bem como, aditivos de biocombustíveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, M. et al. **Characterization of the different fractions obtained from the pyrolysis of rope industry waste.** Journal of analytical and applied pyrolysis. N°. 95. p. 31-37. 2013.

BALAT, M. **Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review.** Energy Conversion And Mangement, Trabzon, p.858-875, 2010.

BRAGA, R.M. **Pirólise rápida catalítica do capim elefante utilizando materiais mesoporosos e óxidos metálicos para desoxigenação em bio-óleo.** Tese (Doutorado em ciência e engenharia de petróleo) Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2012.

BRIDGWATER, A.V. **Review of fast pyrolysis and product upgrading.** Biomass and Bioenergy. N°38. p. 68-94. 2012.

CERQUEIRA, N.T.V. **Estudo da remoção dos pesticidas Malation e Metomil presentes em soluções aquosas por adsorção em carvão ativado produzido a partir de resíduos agrícolas.** Dissertação. (PósGraduação em Recursos Hídricos e Saneamento). Universidade Federal de Alagoas. 2013.

- COMPTON, D.L. et al. **Catalytic pyrolysis of oak via pyroprobe and bench scale, packed bed pyrolysis reactors.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. Nº 90. 174-181. 2011.
- CORTEZ, L.A.B. et al., **Biomassa para energia.** Unicamp. Campinas – SP. 2008.
- FOSTER, A.J. et al., **Optimizing the aromatic yield distribution from catalytic fast pyrolysis of biomass over ZSM-5.** Applied Catalysis A: General. n 424. p 154-161. 2012.
- GÓMEZ, E. O. et al. (org.) **Pirólise rápida de materiais lignocelulósicos para produção de bio-óleo. Biomassa para energia.** Campinas: Editora Unicamp. p. 353-416. 2009.
- HU, S. et al. **Efficient conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a common Lewis acid SnCl₄ in an ionic liquid.** Green Chem, vol. 11. p. 1746, 2009.
- JENKINS, B.M.; BAXTER, L.L.; MILES JR.T.R. MILES, T.R.; **Combustion Properties of Biomass.** Fuel ProcessTechnology, Vol.54, p.17-46, 1998.
- LIMA, C.S.S. **Caracterização da composição lignocelulósica do sisal (*Agave sisalana*) para produção de etanol.** Monografia. (Licenciatura em Química). Universidade Federal de Campina Grande. Paraíba. 2013.
- LU, Q. et al. **Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py-GC/MS study.** Journal of analytical and applied pyrolysis. Nº 92. p. 430-438. 2011.
- MARTIN, A.R. et al., **Caracterização Química e Estrutural de Fibra de Sisal da Variedade *Agave sisalana*.** Polímeros: Ciência e Tecnologia. v. 19. n 1. p. 40-46. 2009.
- MARTIN, A.R. et al. **Studies on the thermal properties of sisal fiber and its constituents.** Thermochemica Acta. Nº.506. p.14–19. 2010.
- MEGIATTO, D.J. **Fibras de sisal: Estudo de propriedades e modificações químicas visando aplicação em compósitos de matriz fenólica.** Tese. (Doutorado em Físico-química). Universidade de São Paulo. São Paulo. 2006.
- RÍO, J.C. et al. **Composition of non-woody plant lignins and cinnamic acids by Py-GC/MS, Py/TMAH and FT-IR.** Journal of analytical and applied pyrolysis V. 79. p.39-46. 2007.

SAITER, O. **Utilização de resíduos agrícolas e florestais como fonte de energia para a secagem de grãos de Coffea canephora var. Conilon.** 2008. Monografia (Graduação Engenharia Florestal) Instituto de Florestas da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2008.

SANTOS, F.A.; et al. **Potencial da Palha de Cana-de-Açúcar para Produção de Etanol.** Química Nova, Vol.35, p.1004-1010, 2012.

SANTOS, G.K. **aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro: fluidodinâmica e cinética do processo.** Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia. 2011.

SANTOS, N.A.V. **Pirólise rápida de coprodutos do processo produtivo do biodiesel: Efeito das condições de pirólise e caracterização dos produtos.** Dissertação. (Pós-graduação em Agroquímica). Universidade Federal de Lavras. Minas Gerais. 2013.

STEFANIDIS, S.D. et al. **A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin.** Journal of analytical and applied pyrolysis. 2013.

