

Produção de produtos químicos verdes de alto valor agregado através da fast pirólise catalítica de resíduos florestais de *Eucalyptus urograndis*.

Tiago Guimarães¹, Marcelo Moreira da Costa¹, Ricardo de Carvalho Bittencout¹, Ana Carolina Martins¹, Gabriel Martins David¹, Gabriel de Castro Baião Brumano¹.

¹ Department of Forest Engineering, Department of Agronomy, Federal University of Viçosa, Viçosa, MG, Brazil.

*Corresponding author's e-mail: tiago.g.guimaraes@ufv.br

Resumo: A pirólise desempenha um papel crucial na conversão eficiente de resíduos florestais e industriais em bioenergia e produtos químicos de alto valor agregado. Abordando a fast pirólise catalítica de resíduos de biomassa de *Eucalyptus urograndis* como uma potencial alternativa para a produção de bio-óleo e compostos químicos de alto valor agregado, este estudo envolveu uma caracterização detalhada dos resíduos, em termos de sua composição elementar e propriedades energéticas. A fast pirólise foi conduzida em um cromatógrafo a gás (Py-GC/MS) em uma faixa de temperaturas variada de 350-650 °C, empregando óxido de cobre (CuO) como catalizador. Os resultados de Py-GC/MS evidenciaram a formação de ácido acético, hidrogênio, furfural e levoglucosana durante o processo de fast pirólise. A influência dos catalisadores na distribuição e quantidade destes compostos evidenciam que o CuO se destaca como o catalisador mais eficaz para promover a produção de hidrogênio, um combustível verde, de alta densidade energética.

Palavras-chave: Inovação, Biocombustíveis, Bioenergia, Desenvolvimento sustentável.

Production of high-value green chemicals via catalytic fast pyrolysis of *Eucalyptus urograndis* forest residues.

Abstract: Pyrolysis plays a crucial role in the efficient conversion of forestry and industrial waste into bioenergy and high value-added chemicals. Addressing the catalytic fast pyrolysis of *Eucalyptus urograndis* biomass waste as a potential alternative for the production of bio-oil and chemical compounds with high added value, this study involved a detailed characterization of the waste, in terms of its elemental composition and energetic properties. Fast pyrolysis was conducted in a gas chromatograph (Py-GC/MS) at a temperature range of 350-650 °C, using copper oxide (CuO) as a catalyst. The Py-GC/MS results showed the formation of acetic acid, hydrogen, furfural and levoglucosan during the fast pyrolysis process. The influence of catalysts on the distribution and quantity of these compounds shows that CuO stands out as the most effective catalyst to promote the production of hydrogen, a green fuel with high energy density.

Keywords: Innovation, Biofuels, Bioenergy, Sustainable development.

1. INTRODUÇÃO

Devido a possível escassez de combustíveis fósseis, e sobretudo ao impacto ambiental ligado à sua utilização e à emissão de CO₂, gera-se um interesse crescente na procura de fontes alternativas e econômicas de energia que sejam renováveis, sustentáveis e eficientes para satisfazer necessidades futuras do mundo. E uma alternativa que tem ganhado destaque é a utilização do H₂ obtido através de processos termoquímicos a partir da biomassa, que é uma fonte de energia renovável e inesgotável (Zheng et al., 2022).

Os principais processos termoquímicos para aproveitamento energético da biomassa são a gaseificação e a pirólise (Schwab et al., 2021). Em contraste com muitos outros proxies de estabilidade térmica, o Py-GC/MS é rápido e não requer preparação de amostra e, portanto, merece uma exploração mais aprofundada. Neste cenário, a pirólise catalítica da biomassa pode ser adotada para controlar seletivamente a distribuição dos produtos pirolíticos e os catalisadores utilizados podem ser aplicados aos vapores da pirólise para eliminar ou converter esses compostos indesejáveis antes da condensação em compostos valiosos e de alto valor agregado (Li et al., 2022).

Considerando o custo do catalisador e o potencial para aplicações industriais, vale a pena explorar abordagens envolvendo catalisadores baseados em metais básicos como cobre (Xie et al., 2022) e ferro. Portanto, o objetivo deste trabalho é a utilização da pirólise catalítica do resíduo de *Eucalyptus urograndis* utilizando Py-GC/MS para a produção de H₂ e outros produtos químicos de alto valor agregado, com o óxido de cobre (CuO) como catalisador.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Preparação da biomassa de resíduo de *Eucalyptus urograndis*

Neste trabalho foi utilizada uma biomassa de resíduos florestais obtida de árvores de *Eucalyptus urograndis*. O processo de obtenção da serragem foi realizado conforme procedimento padrão Tappi T257 cm-85. As amostras de serragem foram armazenadas em sala climatizada, com umidade relativa e temperatura constante de 50% e 23 °C, respectivamente, e acondicionadas em recipientes hermeticamente fechados.

2.2 Caracterização de biomassa

A determinação do teor de lignina insolúvel foi realizada de acordo com o procedimento padrão Tappi T222 om-97. A determinação do teor de lignina solúvel foi realizada conforme procedimento padrão Tappi T222 um-250, e a determinação de carboidratos foi realizada conforme procedimento padrão SCAN - CM71:09.

A análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (CHNS) presentes no resíduo de *Eucalyptus urograndis* foi realizada utilizando um analisador elementar (Vario MACRO) equipado com detector de condutividade.

As propriedades energéticas e o potencial de recuperação de energia do resíduo de *Eucalyptus urograndis* foram avaliados pelos seus menores valores caloríficos, obtidos através da norma ABNT NBR 8633/84.

2.3 Preparação de catalisadores

O catalizador utilizado foi o óxido de cobre (CuO) (CAS No. 1317-38-0) obtido da SigmaAldrich.

2.4 Processo de Py-GC/MS

Os experimentos de Py-GC/MS foram realizados utilizando pirólise em microforno (Frontier Laboratories Ltd., Fukushima, Japão) acoplado a um cromatógrafo gasoso com detector de espectrômetro de massa (Shimadzu, modelo QP2020), utilizando uma coluna Ultra-ALLOY® (UA5, 30 m x 0,25 mm de diâmetro interno, 0,25 µm de espessura de filme).

Esses experimentos foram realizados utilizando quatro temperaturas para o processo de degradação térmica (350, 450, 550 e 650 °C) e tempo de residência de 0,1 minutos. Os compostos liberados foram identificados comparando seus espectros de massa com a biblioteca espectral GC/MS (Willey e NIST) e com dados da literatura (Demuner et al., 2021). Estas amostras foram analisadas na presença e ausência de catalisadores, ajustando o tempo de residência e a temperatura de pirólise. Todas as experiências foram realizadas em triplicado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química dos resíduos de *Eucalyptus urograndis* está apresentado na **Tabela 1**. O teor de holocelulose foi calculado subtraindo-se os valores totais de lignina, extrativos e cinzas de 100%. Os resíduos de *Eucalyptus*

urograndis apresenta alto teor de extrativos, 7,98%, e teor de lignina total de 26,38%, valor comparável ao encontrado na literatura, que é de 18 a 25% da lignina total. Os resultados para holocelulose podem variar de 49-59% para cascas e copas de árvores de *Eucalyptus urograndis*. Os resultados obtidos para esses resíduos (64,27%) foi superior ao encontrado na literatura e esta diferença observada pode ser explicada pela alta variabilidade da madeira, idade da árvore, reação da madeira, entre outros (Silveira Junior et al., 2021).

Tabela 1. Caracterização química dos resíduos de *Eucalyptus urograndis*.

Parâmetros	Valores	
Extrativos (%)	7,98	
Lignina Solúvel (%)	4,61	
Lignina Insolúvel (%)	21,76	
Lignina Total (%)	26,38	
Holocelulose (%)	64,27	
Análise Elementar (%)	Carbono	50,2
	Hidrogênio	6,34
	Oxigênio	43,2
	Nitrogênio	0,15
	Enxofre	0,11
Poder calorífico superior (LHV, MJ/kg)	17,5	

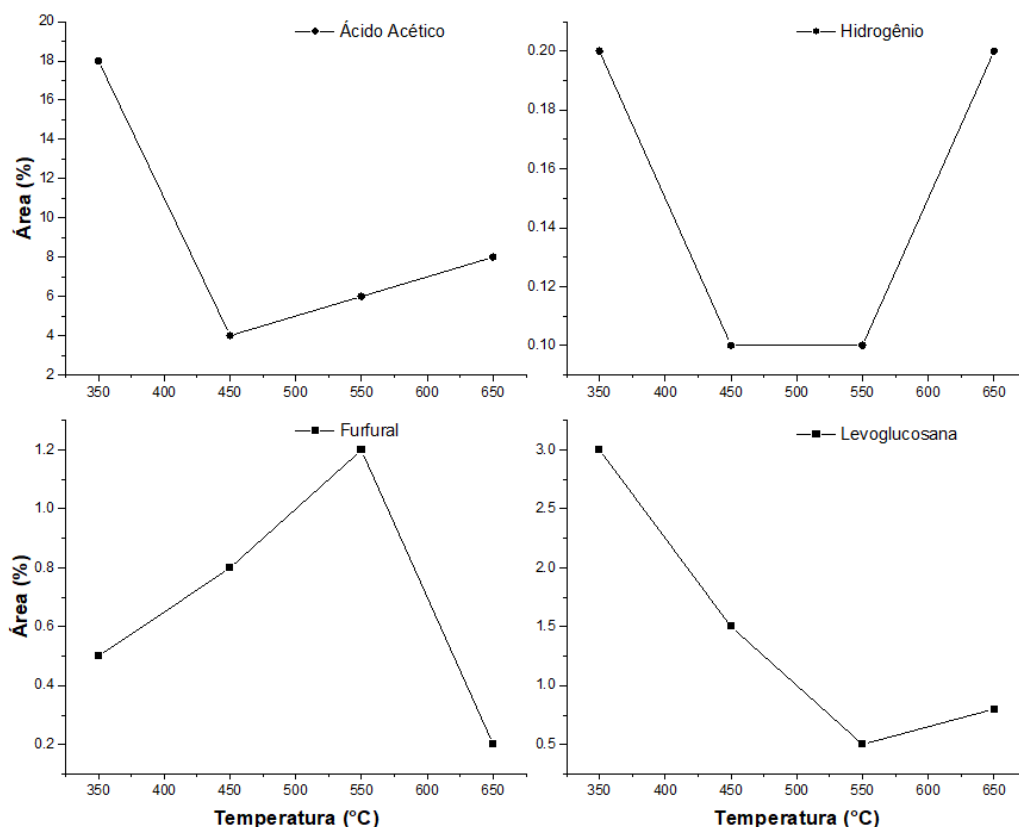
Os resultados da análise elementar e do poder calorífico do resíduos estão de acordo com resultados descritos na literatura, sendo o percentual de C próximo a 50% (Nakai, 2014). Experimentos controle foram realizados utilizando apenas o resíduo de *Eucalyptus urograndis*, para servirem de base de comparação dos resultados obtidos no Py-GC/MS. O Py-GC/MS dos resíduos de *Eucalyptus urograndis* a 350 °C, teve como principal produto o ácido acético (C₂H₄O₂), com área de aproximadamente 18%. Também foram produzidos outros compostos de interesse, em menor quantidade, como levoglucosana (3,21%), furfural (1,31%) e 5-HMF (0,90%), a produção de hidrogênio, porém, foi muito baixa, em torno de 0,80%.

O principal parâmetro que influencia os produtos gerados no processo de pirólise está relacionado à temperatura do processo (Díez et al., 2004). Assim, foram realizados experimentos em diferentes temperaturas a fim de determinar a melhor temperatura para a produção de hidrogênio e levoglucosana a partir dos resíduos de

Eucalyptus urograndis. Os resultados dos principais produtos obtidos nas diferentes temperaturas estudadas são apresentados na **Figura 1**.

Como pode ser observado na **Figura 1**, a proporção de produtos gerados a partir da pirólise dos resíduos de *Eucalyptus urograndis* varia com a temperatura de pirólise, mas os melhores resultados, para produção de hidrogênio, furfural e levoglucosana, embora baixos, ainda são aqueles encontrados a uma temperatura de pirólise de 350 °C.

Figura 1. Porcentagem da área dos picos dos principais produtos obtidos a partir do Py-GC/MS em diferentes temperaturas dos resíduos de *Eucalyptus urograndis*.

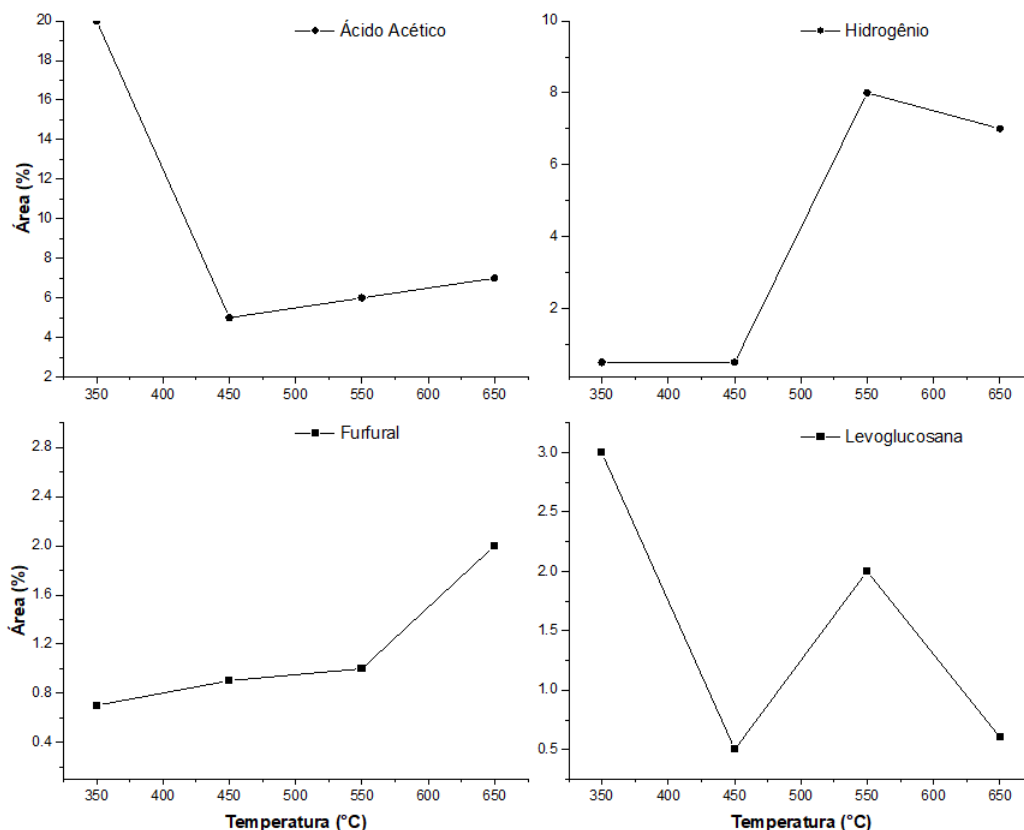


Fonte: (Autor)

De acordo com Sun et al. (2021) uma opção para aumentar a produção de um composto de interesse, seria a utilização de catalisador no processo de pirólise (Sun et al., 2021). Neste contexto, o catalisador atuaria influenciando a decomposição dos resíduos de *Eucalyptus urograndis*, alterando a distribuição e o conteúdo dos compostos químicos, além do rendimento dos produtos formados (Aboul-enein et al.,

2021). Para tanto, foram realizados experimentos utilizando o CuO para a Py-GC/MS dos resíduos de *Eucalyptus urograndis* e os resultados podem ser observados na **Figura 2**.

Figura 2. % Área de pico para os principais produtos obtidos a partir de processos de pirólise catalítica utilizando CuO em diferentes temperaturas.



Fonte: (Autor)

O uso do óxido de cobre (CuO) como catalisador, como indicado na **Figura 3**, demonstrou ser altamente benéfico na produção de hidrogênio. Os resultados demonstram que a temperatura ótima para essa produção foi de 550 °C, resultando em um rendimento de aproximadamente 7,5%. Além disso, durante a análise Py-GC/MS dos resíduos de *Eucalyptus urograndis* com o CuO como catalisador, foram identificados outros compostos de alto valor comercial, como furfural e levoglucosana, evidenciando assim o potencial econômico e tecnológico dessa abordagem (Tran et al., 2021). Portanto, esses resultados destacam não apenas a eficiência do CuO na produção de hidrogênio, mas também a possibilidade de gerar produtos secundários

valiosos a partir dos resíduos de biomassa, contribuindo para uma economia mais sustentável e diversificada (Li et al., 2022).

4. CONCLUSÃO

A produção de produtos químicos verdes de alto valor agregado através da *fast* pirólise catalítica de resíduos florestais de *Eucalyptus urograndis* representa uma abordagem promissora para a obtenção de energia renovável e produtos químicos sustentáveis. Este estudo detalhou a caracterização dos resíduos de *Eucalyptus urograndis*, demonstrando seu potencial como fonte de matéria-prima. Os experimentos de Py-GC/MS, utilizando óxido de cobre (CuO) como catalisador, demonstraram a produção significativa de hidrogênio, um combustível verde de alta densidade energética, especialmente em temperaturas em torno de 550 °C. Além disso, compostos de interesse como furfural e levoglucosana também foram identificados, ampliando o espectro de produtos de alto valor comercial derivados dessa abordagem. Esses resultados destacam não apenas a eficácia do CuO como catalisador na produção de hidrogênio, mas também o potencial para a geração de produtos secundários valiosos a partir de resíduos de biomassa. Em um contexto de busca por soluções energéticas e ambientais, a utilização de resíduos florestais para a produção de produtos químicos verdes emerge como uma estratégia viável e promissora para promover o desenvolvimento sustentável e a transição para uma economia de baixo carbono.

5. AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), à Universidade Federal de Viçosa (UFV), ao Departamento de Engenharia Florestal (DEF/UFV), à Sociedade de Investigações Florestais (SIF), à EMBRAPA Unidade Fibras Florestais.

6. REFERÊNCIAS

Aboul-enein, A. A., Awadallah, A. E., El-desouki, D. S., & Aboul-gheit, N. A. k. (2021). Catalytic pyrolysis of sugarcane bagasse by zeolite catalyst for the production of multi-walled

carbon nanotubes. *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 49(10), 1421–1434. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(21\)60127-5](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(21)60127-5)

Demuner, I. F., Gomes, F. J. B., Coura, M. R., Gomes, J. S., Demuner, A. J., Carvalho, A. M. M. L., & Silva, C. M. (2021). Determination of chemical modification of eucalypt kraft lignin after thermal treatment by Py-GC–MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 156(March). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105158>

Díez, C., Martínez, O., Calvo, L. F., Cara, J., & Morán, A. (2004). Pyrolysis of tyres. Influence of the final temperature of the process on emissions and the calorific value of the products recovered. *Waste Management*, 24(5), 463–469. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2003.11.006>

Kumar, R., Strezov, V., Lovell, E., Kan, T., Weldekidan, H., He, J., Dastjerdi, B., & Scott, J. (2019). Bio-oil upgrading with catalytic pyrolysis of biomass using Copper/zeolite-Nickel/zeolite and Copper-Nickel/zeolite catalysts. *Bioresource Technology*, 279(December 2018), 404–409. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.067>

Li, F., Zhao, K., Ng, T. S. (Adam), Dai, Y., & Wang, C. H. (2022). Sustainable production of bio-oil and carbonaceous materials from biowaste co-pyrolysis. *Chemical Engineering Journal*, 427(May 2021), 131821. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131821>

Oudia, A., Mészáros, E., Simões, R., Queiroz, J., & Jakab, E. (2007). Pyrolysis-GC/MS and TG/MS study of mediated laccase biodelignification of Eucalyptus globulus kraft pulp. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78(2), 233–242. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.07.003>

Schwab, T., Niedermaier, M., Aicher, K., Elsässer, M. S., Zickler, G. A., & Diwald, O. (2021). Always cubes: A comparative evaluation of gas phase synthesis methods and precursor selection for the production of MgO nanoparticles. *Open Ceramics*, 6(December 2020). <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100104>

Silveira Junior, E. G., da Silva, N. R. F., Perez, V. H., David, G. F., Olivares, F. L., Fernandes, S. A., Justo, O. R., & Simionatto, E. (2021). Fast Pyrolysis of Peanut Husk Agroindustrial Waste: Intensification of Anhydro Sugar (Levogluconan) Production. *Waste and Biomass Valorization*, 12(10), 5573–5585. <https://doi.org/10.1007/s12649-021-01403-3>

Sun, T., Lei, T., Li, Z., Zhang, Z., Yang, S., Xin, X., Zhang, M., He, X., Zhang, Q., & Zhang, L. (2021). Catalytic co-pyrolysis of corn stalk and polypropylene over Zn-Al modified MCM-41 catalysts for aromatic hydrocarbon-rich oil production. *Industrial Crops and Products*, 171(April), 113843. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113843>

Tran, Q. K., Le, M. L., Ly, H. V., Woo, H. C., Kim, J., & Kim, S. S. (2021). Fast pyrolysis of pitch pine biomass in a bubbling fluidized-bed reactor for bio-oil production. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 98, 168–179. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.04.005>

Wang, P., Zhan, S., Yu, H., Xue, X., & Hong, N. (2010). The effects of temperature and catalysts on the pyrolysis of industrial wastes (herb residue). *Bioresource Technology*, 101(9), 3236–3241. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.082>

Xie, C., Xiong, Q., Jiang, L., Wang, Y., Tang, Q., He, J., & Wang, J. (2022). Carbon supported copper catalyst prepared in situ by one-pot pyrolysis of Bougainvillea glabra: An efficient and stable catalyst for selective oxidation of cyclohexane. *Applied Surface Science*, 576(PB), 151833. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151833>

Zheng, Y., Wang, J., Wang, D., & Zheng, Z. (2022). Advanced catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapor to bio-aromatics hydrocarbon: A review. *Applications in Energy and Combustion Science*, 10(February), 100061. <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2022.100061>