

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

MARIA JOSE CASTRO ALONSO

**Production and characterization of biobinders derived from lignocellulosic
biomass for the pavement chain**

Produção e caracterização de bioligantes derivados de biomassa lignocelulósica para a
cadeia de pavimentação

Lorena

2023

MARIA JOSE CASTRO ALONSO

**Produção e caracterização de bioligantes derivados de biomassa lignocelulósica
para a cadeia de pavimentação**

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da
Universidade de São Paulo para obtenção do título de
Doutor em Ciências do Programa de Pós-Graduação em
Biotecnologia Industrial na área de concentração de
Biotecnologia Industrial.

Orientador: Profa. Dra. Kamilla Vasconcelos Savasini

Co-orientador: Prof. Dr. Silvio Silvério da Silva

Versão corrigida

Lorena

2023

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Castro-Alonso, Maria Jose
Produção e caracterização de bioligantes derivados
de biomassa lignocelulósica para a cadeia de pavimentação
/ Maria Jose Castro Alonso;
orientador Kamilla Vasconcelos Savasini - Versão
Corrigida. -Lorena, 2023.
220 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós-
Graduação em Biotecnologia Industrial na Área de
concentração de Biotecnologia Industrial) - Escola
de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2023

1. Bioligantes. 2. Biomassa lignocelulósica.
3. Biorrefinarias. 4. Desenvolvimento sustentável.
Título. II. Vasconcelos, Savasini Kamilla, orient.

MARIA JOSE CASTRO ALONSO

**Production and characterization of biobinders derived from lignocellulosic
biomass for the pavement chain**

Thesis presented to the Escola de Engenharia de Lorena
of Universidade de São Paulo to obtain the degree of
Doctoral in Science issued by the Graduate Program in
Industrial Biotechnology in the field of Industrial
Biotechnology Area.

Advisor: Profa. Dra. Kamilla Vasconcelos Savasini

Co-advisor: Prof. Dr. Silvio Silvério da Silva

Corrected version

Lorena

2023

Thesis dedicated to my parents, Leticia Alonso Simental and Jose Roberto Castro Trujillo, for supporting my dreams and for all the love, advice, patience, help, and trust that I have always received.

Dedico este trabalho aos meus pais, Leticia Alonso Simental e Jose Roberto Castro Trujillo, por apoiarem os meus sonhos, por todo o amor, conselhos, paciência, ajuda e confiança que sempre recebi.

ACKNOWLEDGMENTS

I would like to express my gratitude to my family for their unwavering support throughout this journey. Their love, encouragement, and sacrifices have been instrumental in helping me reach this significant milestone in my academic career. Additionally, I would like to extend my heartfelt appreciation to my dear friends Alma Galindo, Genesis Frias, Fernanda Barbosa, and Diana Alva. I am deeply grateful for every moment we have shared and provided support during challenging times.

I am sincerely grateful to my advisor, Professor Kamilla Vasconcelos Savasini, for her unwavering guidance and support. Her continuous motivation, wise counsel, and infinite patience have been indispensable during my doctoral studies. I extend my sincere thanks to my co-advisor, Professor Silvio Silvério da Silva, for granting me the opportunity to work within his research group and for his unwavering support. I also want to express my gratitude to Professor Júlio César dos Santos, whose steadfast support and assistance have been invaluable throughout these years. I would like to convey my gratitude to Professor Liedi Bernucci for her collaboration with Professor Silvio Silvério da Silva in initiating this research topic, and for her unwavering support during these years. I would like to convey my gratitude to other professors who participated in the development of this research: Professor Ivonete Ávila and Professor Raquel Moraes. A special thanks to Professor Nagamani Balagurusamy for trusting in me, sharing his knowledge, and serving as an enduring source of inspiration to follow the path of science.

I would also like to thank the undergraduate research assistants: Amanda Paschoeto and Beatriz Santos. Their work is essential for our professional and personal development. Thank you for all your help!

I also want to thank my friends, partners, and members of LBios, LTP, and LC3: Paulo, Erick, Moni, Daylin, Sofia, Yasmin, Jesus, Felipe, Itzco, Jesus, Fabio, Kely, Thiago, Leidy, Gustavo, Julia, Thércia, Salvador, Gabriel, Carina, Gilda, Edith, Paulinho, Vitoria, Martha, Nadir, Zé, Diomaria, Erasmo, Higor, Edson, Robson, for all the help. I want to express my sincere gratitude to Fernanda Barbosa, Leidy Espinosa, Paulo Marcelino, and Fabio Vieira, for their support, all their help, and for assisting with test procedures. Special thanks to my friends Erick Diaz, Martha Velez, Mónica Santos, and Patricio Sanchez, who have stood by me, shared moments of happiness.

I am also grateful to the EEL-USP, EP-USP, FEG-UNESP, and IPT, for providing the necessary resources to conduct this research.

Finally, I would like to thank CAPES (Finance code 001), and FAPESP (Process number 2019/149321-2) financial support of my work.

RESUMO

CASTRO-ALONSO, M. J. **Produção e caracterização de bioligantes derivados de biomassa lignocelulósica para a cadeia de pavimentação**. 2023. 220 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2023.

Os bioligantes são biomateriais produzidos a partir de fontes renováveis que oferecem várias vantagens em comparação com os ligantes asfálticos à base de petróleo. Essas vantagens incluem a redução da demanda por derivados de petróleo e emissões de gases de efeito estufa, enquanto utilizam subprodutos gerados por outros processos industriais. Entre várias alternativas de substratos derivados de diferentes setores, a biomassa lignocelulósica destaca-se como uma das mais promissoras devido à sua alta disponibilidade no Brasil. Avaliar as propriedades físico-químicas dos bioligantes é crucial porque essas características determinam sua adequação como substitutos parciais ou totais dos ligantes asfálticos à base de petróleo e seu possível uso como agente de rejuvenescimento para reciclar ligantes asfálticos envelhecidos. Nesse contexto, o principal objetivo deste estudo foi produzir e avaliar as características físico-químicas de bioligantes derivados de várias fontes de biomassa lignocelulósica para aplicações em pavimentação. Diferentes bioligantes derivados de madeira de pinho, bagaço de cana-de-açúcar (BC), palha de cana-de-açúcar (PC) e casca de arroz (CA) foram caracterizados. Os bioligantes derivados de madeira de pinho consistem em biomateriais comerciais, enquanto os derivados de BC, PC e CA foram obtidos por meio de pirólise lenta como parte da presente dissertação. Um dos principais desafios no uso de bioligantes para aplicações em pavimentação é o alto teor de umidade e compostos oxigenados, principalmente derivados da fração de carboidratos da biomassa lignocelulósica. Portanto, para obter materiais com melhores características, BC, PC e CA também foram submetidos a pré-tratamento ácido para obter matérias-primas com menor teor de carboidratos (celulignina) para produzir bioligantes por meio de pirólise lenta. A caracterização físico-química dos bioligantes envolveu principalmente pH, teor de água, análise elemental, GC-MS, FTIR, TGA/DTG e caracterização viscoelástica linear. Os resultados foram então comparados à análise físico-química de um ligante asfáltico derivado de petróleo (CAP 30/45) amplamente utilizado nas rodovias brasileiras. A análise química revelou que todos os bioligantes apresentaram maior teor de água, valores de $\text{pH} \leq 3$ e composição nitidamente diferente do CAP 30/45. Geralmente, os bioligantes derivados de madeira de pinho estão compostos por ácidos graxos saturados e monoinsaturados, enquanto os derivados de BC, PC e CA estão principalmente constituídos por compostos fenólicos. O CAP 30/45, por outro lado, consistia principalmente em hidrocarbonetos e ácidos. Análises de FTIR, térmicas e reológicas sugeriram que os bioligantes apresentavam comportamento mais elástico e são mais suscetíveis ao envelhecimento do que CAP 30/45. Análises de FTIR e dosagem revelaram que os bioligantes derivados de BC e CA pré-tratados mostraram resultados promissores como componentes de rejuvenescimento para reciclar o CAP 30/45 envelhecido. A pesquisa destaca a influência substancial da fonte de biomassa, configuração do reator e método de produção do bioligante nas propriedades reológicas do produto final. Enfatiza a necessidade de adaptar o processo às características específicas dos biomateriais produzidos. Esses resultados sugerem que os biomateriais ainda enfrentam alguns desafios como substitutos dos ligantes asfálticos à base de petróleo. No entanto, em estudos futuros, esses materiais à base de biomassa podem ser avaliados como agentes de rejuvenescimento ou substitutos parciais/totais em misturas quentes para as camadas superficiais das estradas.

Palavras-chave: Bioligantes. Biomassa lignocelulósica. Biorrefinarias. Desenvolvimento sustentável.

ABSTRACT

CASTRO-ALONSO, M. J. **Production and characterization of biobinders derived from lignocellulosic biomass for the pavement chain**. 2023. 220 p. Thesis (Doctoral of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena. 2023.

Biobinders are biomaterials produced from renewable sources that offer several advantages compared to petroleum-based asphalt binders. These advantages include reducing the demand for petroleum derivatives and greenhouse gas emissions while utilizing byproducts generated by other industrial processes. Among various substrate alternatives derived from different sectors, lignocellulosic biomass stands out as one of the most promising due to its high availability in Brazil. Assessing the physicochemical properties of biobinders is crucial because these characteristics determine their suitability as potential partial or total substitutes for petroleum-based asphalt binders and their possible use as a rejuvenating agent to recycle aged asphalt binders. In this context, the main objective of this study was to produce and evaluate the physicochemical characteristics of biobinders derived from various lignocellulosic biomass sources for pavement applications. Different biobinders derived from pine wood, sugarcane bagasse (SB), sugarcane straw (SS), and rice husk (RH) were characterized. Biobinders derived from pine wood consist of commercial biomaterials, while those derived from SB, SS, and RH were obtained through slow pyrolysis as part of the present dissertation. One of the main challenges in using biobinders for pavement applications is their high moisture content and oxygenated compounds, primarily derived from the carbohydrate fraction of lignocellulosic biomass. Therefore, to obtain materials with better characteristics, SB, SS, and RH were also subjected to acid pretreatment to obtain raw materials with lower carbohydrate content (cellulignin) to produce biobinders through slow pyrolysis. The physicochemical characterization of biobinders mainly involved pH, water content, elemental analysis, GC-MS, FTIR, TGA/DTG, and linear viscoelastic characterization. The results were then compared to the physicochemical analysis of a petroleum-derived asphalt binder (AC 30/45) widely used on Brazilian highways. The chemical analysis revealed that all biobinders exhibited higher water content, pH values ≤ 3 , and a distinctly different composition than AC 30/45. Generally, biobinders derived from pine wood were composed of saturated and monounsaturated fatty acids, while those derived from SB, SS, and RH were primarily phenolic compounds. AC 30/45, on the other hand, consisted mainly of hydrocarbons and acids. FTIR, thermal, and rheological analysis suggested that biobinders exhibited more elastic behavior and were more susceptible to aging than AC 30/45. FTIR and dosage analysis revealed that biobinders derived from pretreated SB and RH showed promising results as rejuvenator components for recycling aged AC 30/45. The research highlights the substantial influence of biomass source, reactor configuration, and biobinder production method on the rheological properties of the final product. It emphasizes the need to adapt the process to suit the specific characteristics of the biomaterials produced. These results suggested that biomaterials still face some challenges as substitutes for petroleum-based asphalt binders. However, in future studies, these biobased materials can be evaluated as rejuvenating agents or partial/total replacements in warm mixtures for the surface layers of roads.

Keywords: Biobinders. Lignocellulosic biomass. Biorefinery. Sustainable Development.