

Artigo

Avaliação do Potencial Pirolítico dos Resíduos Agroindustriais de Arroz e Milho

Faustino, F. C.; Santana Júnior, J. A.; Cerqueira, D. A.;* Ataíde, C. H.; Cardoso, C. R.

Rev. Virtual Quim., 2019, 11 (6), 1882-1893. Data de publicação na Web: 2 de janeiro de 2020

<http://rvq.sbq.org.br>

Evaluation of the Pyrolytic Potential of Agro-Industrial Wastes from Rice and Corn

Abstract: Pyrolysis process is one option to produce fuels from renewable sources, which are considered energetic alternatives for fossil fuels. The present work aimed at characterizing rice husk and corn cob, in order to analyze the pyrolytic potential of such materials. The proximate analysis was performed, and bulk and apparent densities were determined. Thermogravimetric and micro pyrolysis analyses were held, and the vapors generated from rice husk and corn cob were analyzed by a gas chromatograph/mass spectrometer. It was observed that the studied biomass, rice husk and corn cob, are viable raw materials for pyrolysis technique. The results indicated lower liquid yields and higher temperatures for the pyrolytic reaction of the rice husk when compared to corn cob pyrolysis; also indicated the possibility of using the bio-oils as sources of high added value compounds, as acetic acid. Regarding the pyrolysis process in a pilot plant, the results suggested that the corn cob bio-oil will present higher acidity and viscosity than the one from rice husk.

Keywords: Micro pyrolysis; thermogravimetry; rice husk; corn cob.

Resumo

O processo de pirólise se apresenta como uma opção para a produção de combustíveis a partir de fontes renováveis, os quais são considerados alternativas energéticas para os combustíveis fósseis. O presente trabalho objetivou caracterizar a casca de arroz e o sabugo de milho, a fim de analisar o potencial pirolítico de tais materiais. A análise imediata foi realizada e as densidades *bulk* e aparente foram determinadas. Foram realizadas análises termogravimétricas e de micro pirólise, os vapores gerados a partir da casca de arroz e sabugo de milho foram analisados por um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas. Observou-se que as biomassas estudadas são matérias-primas viáveis para o processo de pirólise. Os resultados indicaram menor rendimento líquido e temperaturas mais altas de reação para a pirólise da casca de arroz quando comparada à reação pirolítica para o sabugo de milho; também indicaram a possibilidade de utilizar os bio-óleos como fontes de compostos de alto valor agregado, como o ácido acético. Para o processo de pirólise em unidade piloto, os resultados sugeriram que o bio-óleo proveniente de sabugo de milho apresentará maior acidez e viscosidade que o da casca de arroz.

Palavras-chave: Micro pirólise; termogravimetria; casca de arroz; sabugo de milho.

* Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Departamento de Química, Avenida Doutor Randolpho Borges Júnior, CEP 38064-200, Uberaba-MG, Brasil.

✉ daniel.cerqueira@uftm.edu.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20190131](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20190131)

Avaliação do Potencial Pirolítico dos Resíduos Agroindustriais de Arroz e Milho

Fernanda C. Faustino,^a José A. Santana Júnior,^b Daniel A. Cerqueira,^{c,*}
Carlos H. Ataíde,^b Cássia R. Cardoso^a

^a Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Departamento de Engenharia de Alimentos, Rua Frei Paulino 30, CEP 38064-200, Uberaba–MG, Brasil.

^b Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química, Av. João Naves de Ávila 2121, CEP 38408-100 Uberlândia–MG, Brasil.

^c Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Departamento de Química, Av. Dr. Randolpho Borges Júnior, CEP 38064-200, Uberaba–MG, Brasil.

daniel.cerqueira@uftm.edu.br

Recebido em 15 de abril de 2019. Aceito para publicação em 11 de novembro de 2019

1. Introdução

2. Materiais e Métodos

- 2.1. Materiais
- 2.2. Preparo das amostras
- 2.3. Análise imediata e poder calorífico superior
- 2.4. Determinação das densidades *bulk* e aparente
- 2.5. Análises termogravimétricas
- 2.6. Pirólise analítica

3. Resultados e Discussão

- 3.1. Análise imediata e poder calorífico superior
- 3.2. Determinação de densidades *bulk* e aparente
- 3.3. Análises termogravimétricas
- 3.4. Pirólise analítica
- 3.5. Compostos de interesse
- 3.6. Expectativas para a qualidade dos bio-óleos como combustíveis

4. Conclusões

1. Introdução

São conhecidas as vantagens da biomassa como fonte de energia renovável, assim como

sua contribuição para a redução da dependência dos combustíveis fósseis e redução de emissão de gases de efeito estufa, como o CO₂. Atualmente os combustíveis mais usados são petróleo e carvão, os quais

produzem energias como calor, vapor e eletricidade.^{1,2}

Alguns fatores podem contribuir para o crescimento da demanda de energia proveniente de biomassa: o incremento na população mundial, o desenvolvimento econômico e a demanda por alimentos; a melhoria na eficiência de produção de alimentos; a recuperação de áreas para plantio que tende a ocorrer com o desenvolvimento da tecnologia agrícola; a demanda e o desenvolvimento de biomateriais.³

A casca de arroz e o sabugo de milho são resíduos agroindustriais decorrentes do beneficiamento dos grãos, sendo amplamente disponíveis no cenário brasileiro devido à alta produtividade agrícola nacional. Os mencionados materiais são provenientes de fontes renováveis e o tratamento de seus resíduos pode reduzir a poluição ambiental já que quando esses materiais são depositados em céu aberto, podem contaminar rios, solos e ar.^{4,5}

O arroz está entre os cereais mais consumidos do mundo. Atualmente o Brasil produz cerca de 12 milhões de toneladas de arroz por ano.⁶ O descarte da casca de arroz, quando realizado, é um problema considerando as grandes quantidades geradas com o beneficiamento de grãos. A casca de arroz é um material de difícil decomposição, uma vez que possui constituição fibrosa e características abrasivas, o que a torna resistente à biodegradação.^{7,8}

O Brasil é o grande produtor de milho, os principais destinos da safra são alimentação humana e indústrias de rações para animais. O milho é cultivado principalmente nas regiões Centro-Oeste, Sudeste e Sul. O Brasil produz cerca de 92 milhões de toneladas de milho por ano.⁶

Os métodos de processamento de biomassa podem ser divididos em biológicos, químicos e térmicos. A pirólise rápida utiliza energia térmica para converter biomassa em líquidos, sólidos e gases; o produto mais desejado é o bio-óleo, um líquido viscoso, que pode substituir combustíveis atuais em

processos de aquecimento, geração de energia elétrica e no setor de transportes.⁹

Alguns pontos são importantes no estudo da conversão pirolítica de biomassa; dentre eles a caracterização física e química da biomassa; o conhecimento do perfil de degradação térmica do material; a identificação dos componentes dos vapores provenientes da reação de pirólise, estimando assim a composição do bio-óleo a ser gerado.¹

Assim, os objetivos do presente trabalho foram: caracterizar os resíduos, casca de arroz e sabugo de milho, em relação à análise imediata (conteúdos de umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo), poder calorífico superior e às densidades; identificar as características da degradação térmica dos resíduos, utilizando-se análises termogravimétricas; avaliar os produtos resultantes da micro pirólise dos resíduos em questão, empregando-se cromatografia gasosa e espectrometria de massas para identificação de compostos; por fim avaliar os potenciais pirolíticos das biomassas em estudo e compará-los.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Os resíduos de arroz e milho apresentam grande disponibilidade no setor agrícola nacional. As cascas de arroz utilizadas foram doadas pela empresa Comércio & Indústria de Cereais Maciel LTDA, localizada na cidade de Uberaba- MG. Os sabugos de milho foram doados e são provenientes da Fazenda Pirajú, localizada no município de Pradópolis-SP.

2.2. Preparo das amostras

As biomassas estudadas foram recebidas secas, dessa forma foram moídas em moído de facas e classificadas como passantes pela peneira de 60 *mesh* para determinação dos teores de umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo, e para análises termogravimétricas e de micro pirólise. A classificação visou minimizar os efeitos de transferência de calor e massa, e reduzir os

gradientes de temperatura no interior da amostra¹. O procedimento de padronização de granulometria para análises imediata, termogravimétrica e de micro pirólise é comum.^{1,10} Diferentes formas e tamanhos de partículas resultam em diferentes áreas de superfície e volumes, que são características que afetam diretamente os fenômenos de transferência de calor e massa, e taxas de oxidação e volatilização no processo de pirólise.¹⁰

Para análises de densidade, as amostras foram moídas em moinho de facas com tela de abertura de 10 *mesh* e não foram peneiradas posteriormente, pois em uma unidade de pirólise, com processamento de grandes quantidades de material, a separação granulométrica geralmente não é realizada.

2.3. Análise imediata e poder calorífico superior

A análise imediata foi realizada objetivando a medida de conteúdos de umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo presentes nas biomassas estudadas. A análise de umidade foi realizada a partir do Teste Padrão para Umidade ASTM D 3173-03. A análise de cinzas foi realizada a partir do Teste Padrão para cinzas ASTM D 3174-12. A análise de materiais voláteis (*MV*) foi realizada a partir do método Teste Padrão para Materiais Voláteis ASTM D 3175-11. A análise de carbono fixo (*CF*) foi realizada utilizando a norma ASTM D 3172 – 13. As análises foram conduzidas em triplicata.

A principal propriedade a ser determinada para um combustível é o seu poder calorífico pois este indica a energia disponível no material. A quantidade de calor liberado durante a combustão de uma unidade de massa ou volume de um combustível à temperatura ambiente é denominada poder calorífico. O poder calorífico superior (*PCS*) da amostra foi estimado a partir da correlação proposta por Yin (2011) utilizando os valores

obtidos na análise imediata e representada pela Equação (1).¹¹

$$PCS = 0,1905 MV + 0,2521 CF \quad (1)$$

2.4. Determinação das densidades *bulk* e aparente

Foram determinados dois tipos de densidade, *bulk* e aparente, para cada biomassa. Para se determinar a densidade *bulk* foram utilizadas provetas de vidro de 100 mL, as análises foram realizadas em triplicata. A densidade *bulk* foi determinada pela razão entre a massa de resíduo adicionada à proveta e seu volume.

A determinação da densidade aparente foi realizada através da técnica de picnometria com líquido. As medidas foram realizadas em triplicata, em picnômetros de vidro de 50 mL e utilizando éter de petróleo como fluido de picnometria. Detalhes sobre os procedimentos utilizados para a determinação de densidades encontram-se disponíveis em literatura prévia.¹²

2.5. Análises termogravimétricas

As análises termogravimétricas para as biomassas foram conduzidas em um analisador modelo TGA/DTA DTG-60H, marca Shimadzu. As medidas foram executadas usando nitrogênio como gás de purga, vazão de 20 mL min⁻¹. Amostras de aproximadamente 6 mg foram analisadas nos testes. Em análises não isotérmicas, o material foi aquecido a 100 °C, com taxa de aquecimento de 50 °C min⁻¹ (a taxa máxima de operação do equipamento), e mantido a essa temperatura por 30 min, para reduzir a umidade do material. Após a secagem, o material foi aquecido a 900 °C para avaliação da degradação térmica, com taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹. As análises foram realizadas em triplicata.

2.6. Pirólise analítica

A micro pirólise rápida foi realizada com o micro pirolisador CDS 5200, no qual um pequeno tubo de quartzo, contendo a amostra e lã de vidro, é aquecido por uma resistência de platina. A operação foi controlada via interface com computador.¹³ A Figura 1 apresenta o esquema do micro

pirolisador utilizado para análise.

O gás inerte empregado na micro pirólise foi hélio (pureza de 99,999 %). A taxa de aquecimento utilizada nas análises foi de 20 °C ms⁻¹. A temperatura de reação foi 550 °C. Após atingir a temperatura final a resistência permaneceu aquecida por 10 s.

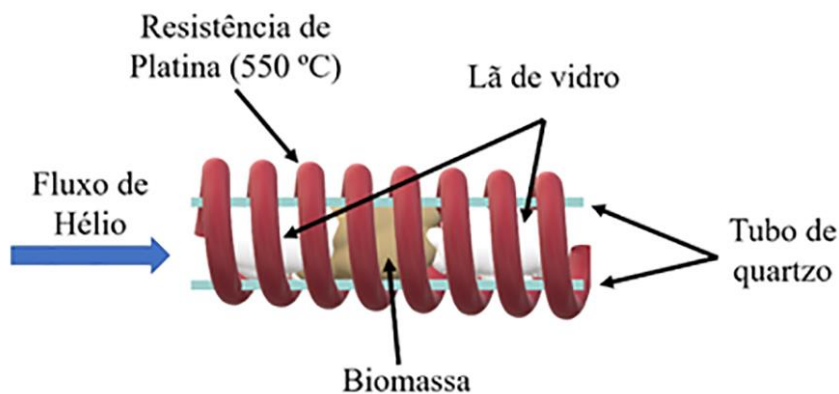


Figura 1. Esquema da seção transversal do tubo de quartzo contendo a amostra e inserido no micro pirolisador

Os vapores gerados pela micro pirólise da casca de arroz e do sabugo de milho foram analisados com o auxílio de um cromatógrafo gasoso/espectrômetro de massas (GC/MS QP2010 Plus). A coluna capilar utilizada para as análises foi a Rtx-1701 (60 m x 0.25 mm x 0.25 µm). Gás hélio com grau de pureza de 99,999 % foi utilizado como gás de arraste. Durante as análises, a temperatura do injetor foi mantida a 250 °C, as temperaturas da interface e da fonte de ionização permaneceram em 270 °C. A razão de *split* empregada foi de 1:90. A programação de temperatura utilizada no forno do cromatógrafo foi a seguinte: temperatura inicial de 45 °C foi mantida por 4 minutos e em seguida aquecida até 280 °C a uma taxa de 3 °C min⁻¹. O processamento de dados foi realizado com a biblioteca de compostos NIST versão 05 e apenas os compostos com índice de similaridade (IS) maior que 80 % foram registrados. As análises foram realizadas em triplicata.

Para realizar a quantificação de compostos

utilizando-se CG/MS, a calibração com padrões é necessária. No entanto, a área do pico cromatográfico de um composto é considerada linear com a sua quantidade e a porcentagem da área do pico linear com o seu conteúdo.¹⁴

Foram identificados em cada análise os principais compostos (maiores áreas de pico) gerados pela reação pirolítica. Portanto, para cada produto de interesse, diante da realização das análises em triplicata, a média dos valores de porcentagem das áreas obtidas foram calculadas, assim como seu respectivo desvio padrão amostral.

3. Resultados e Discussão

3.1. Análise imediata e poder calorífico superior

Na Tabela 1 são apresentados os valores das análises para casca de arroz e sabugo de milho.

Tabela 1. Resultados de análise imediata para casca de arroz e sabugo de milho, valores médios e respectivos valores de desvio padrão amostral

Biomassa	Umidade base seca (%)	Cinzas (%)	Voláteis (%)	Carbono fixo (%)
Casca de arroz	3,8 ± 0,4	15,6 ± 0,0	72,3 ± 0,9	8,3 ± 0,5
Sabugo de milho	2,5 ± 0,3	2,5 ± 0,3	87,5 ± 0,8	7,5 ± 0,4

O bio-óleo produzido a partir da pirólise pode conter de 15 a 35 % em massa de água proveniente da umidade da biomassa e de reações de desidratação que ocorrem durante o aquecimento.¹⁵ Biomassas que apresentam elevado teor de umidade (acima de 10 %) devem passar por operação de secagem precedente à pirólise a fim de reduzir o teor de água no bio-óleo a ser produzido.¹⁶ Dessa forma, as biomassas estudadas são adequadas para o processo de pirólise e não necessitam de secagem prévia, uma vez que os teores são inferiores a 10 %. As biomassas apresentam baixos teores de umidade quando comparadas à outras biomassas como eucalipto, pinho, serragem, mandioca e sorgo.¹⁶

A presença de cinzas compromete o rendimento pirolítico do bio-óleo, pois as cinzas representam o resíduo de biomassa após a degradação térmica. O alto teor de cinzas, além de reduzir o poder calorífico, pode aumentar a geração de resíduo e material particulado.^{17,18} Dentre as biomassas em estudo, a casca de arroz apresentou maior teor de cinzas em sua estrutura. Valores acima de 7% comprometem o rendimento de bio-óleo no processo de pirólise, favorecendo a formação de resíduos sólidos.¹⁹ Os valores encontrados para cinzas na literatura se assemelham aos valores obtidos experimentalmente: casca de arroz: 15,51 %;³ 18,67 %;²⁰ 11,7 %;²¹ para a sabugo de milho: 1,36 %;³ 1,10 %.¹⁹

A composição da casca de arroz apresenta um teor alto de cinzas. Essas cinzas geralmente contêm 80-90 % de SiO₂, 5 % de K₂O, 4 % de P₂O₅ e 1-2 % de CaO e pequenas quantidades de Mg, Fe e Na. As cinzas do arroz apresentam características refratárias,

indicativo de um material com potencial para fabricação de tijolos refratários como os necessários em fornos siderúrgicos.⁸ A porcentagem de cinzas encontrada para a casca de arroz é similar ao de outras biomassas, como mamona e resíduo de tabaco.²²

Em geral, para uma biomassa a ser pirolisada, quanto maior o teor de materiais voláteis, maior será o rendimento de bio-óleo, uma vez que esse combustível é gerado a partir da condensação dos vapores pirolíticos.^{18,19} O sabugo de milho apresenta expectativa de melhores rendimentos de produto líquido. Os valores encontrados se assemelham aos valores já existentes na literatura. Alguns valores de teor de voláteis para casca de arroz são: 65,47 %;²³ para o sabugo de milho: 80,10 %;²³ 87,4 %.²⁴ Quando comparados com outras biomassas, a casca de arroz e o sabugo de milho apresentam valores de materiais voláteis semelhantes aos já relatados; resíduo de tabaco 67,67 %; bagaço de cana 82,10 %; semente de algodão 79,47 %.²²

Quanto maior o percentual de carbono fixo, menores os rendimentos de bio-óleo esperados. O sabugo de milho apresenta maior quantidade de voláteis e menor quantidade de carbono fixo que a casca de arroz, o que sugere rendimentos mais altos de bio-óleo que para a primeira biomassa mencionada. Alguns resultados de carbono fixo para a casca de arroz são: 15,5 %;⁷ 16,67 %;²³ para o sabugo de milho: 11,57 %;²² 18,54 %.²³ Os valores encontrados são coerentes com porcentagens de carbono fixo de outros tipos de biomassa; bagaço de cana: 13,87 %, farelo de soja: 13,60 %.²²

O cálculo para o poder calorífico superior foi realizado e os valores são apresentados na Tabela 2.

Segundo os resultados, o sabugo de milho liberará uma quantidade maior de calor durante a combustão que a casca de arroz. Os valores encontrados são característicos de biomassas lignocelulósicas: casca de semente de girassol $17,60 \text{ MJ kg}^{-1}$, bagaço de cana $18,73 \text{ MJ kg}^{-1}$ e a casca de arroz $14,69 \text{ MJ kg}^{-1}$.¹¹

Tabela 2. Valores calculados para poder calorífico superior para casca de arroz e sabugo de milho, valores médios e respectivos valores de desvio padrão amostral.

Biomassa	Poder calorífico superior (MJ kg^{-1})
Casca de arroz	$15,86 \pm 0,54$
Sabugo de milho	$18,56 \pm 0,78$

3.2. Determinação de densidades *bulk* e aparente

Os valores de densidade *bulk* e densidade aparente para os materiais estudados são apresentados na Tabela 3.

A densidade é uma das principais características físicas de uma biomassa,

influenciando em seu transporte e armazenamento, pois para biomassas mais densas menores volumes são demandados para as mencionadas operações. Os valores de densidade aparente são maiores se comparados aos de densidade *bulk*, já que para a medida de densidade aparente os espaços entre as partículas são preenchidos pelo líquido utilizado na picnometria.

Tabela 3. Valores de densidade *bulk* e aparente para casca de arroz e sabugo de milho, valores médios e respectivos valores de desvio padrão amostral

Biomassa	Densidade <i>bulk</i> (kg m^{-3})	Densidade aparente (kg m^{-3})
Casca de arroz	$443,6 \pm 0,0$	$1102,7 \pm 0,0$
Sabugo de milho	$313,4 \pm 0,2$	$874,3 \pm 0,0$

3.3. Análises termogravimétricas

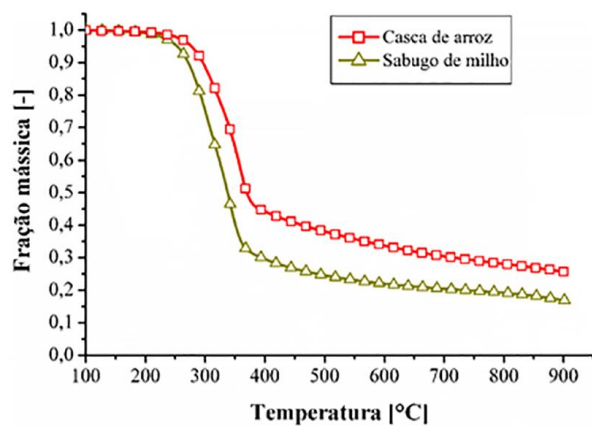
Na Figura 2 tem-se as curvas de perda de massa (a) e as curvas da derivada da perda de massa (b) para a casca de arroz e sabugo de milho.

As triplicatas não apresentaram diferenças significativas nas curvas de perda de massa e sua derivada, assim foi descartada a possibilidade de interferências causadas pela heterogeneidade da biomassa.

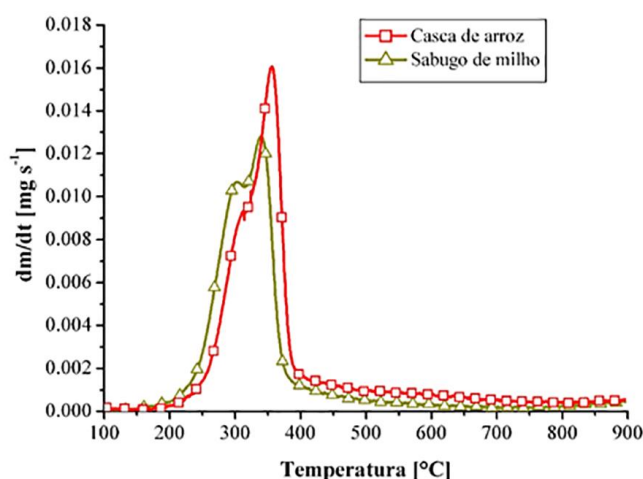
Nas Figuras 2 (a) e 2 (b) pode-se observar o comportamento das duas biomassas durante a pirólise. Observa-se que a sabugo de milho apresenta temperaturas inicial e final de degradação mais baixas que as da casca de arroz. A diferença observada nas temperaturas de degradação pode ser atribuída às constituições distintas dos materiais. Além disso, as cinzas presentes nas biomassas podem agir como catalisadores das reações pirolíticas, modificando temperaturas de degradação e velocidades de reação.^{1,2,9}

O conteúdo de resíduos pirolíticos se mostrou maior para a casca de arroz (cerca de 25 %) que para o sabugo de milho (cerca de 15 %). Tal resultado era esperado pois a

análise imediata mostrou conteúdos mais elevados de cinzas e carbono fixo para a casca de arroz, o que indica a volatilização de uma menor fração mássica dessa biomassa se comparada ao sabugo de milho.



(a)



(b)

Figura 2. Curvas de (a) perda de massa e (b) derivada da perda de massa; para casca de arroz e sabugo de milho

3.4. Pirólise analítica

Os cromatogramas referentes à pirólise analítica da casca de arroz e sabugo de milho a 550 °C são apresentados nas Figuras 3(a) e 3(b) respectivamente. Nos cromatogramas são identificados os compostos com maiores porcentagens de área de pico cromatográfico.

Os compostos com maiores frações mássicas identificados para a pirólise da casca de arroz e para o sabugo de milho foram: ácido acético (AA); 1-hidroxi-propan-2-ona (HP); 2,3-dihidrobzenofurano (DBF); 2-metoxi-4-vinilfenol (MVF). A Tabela 4 apresenta as porcentagens determinadas para os mencionados compostos.

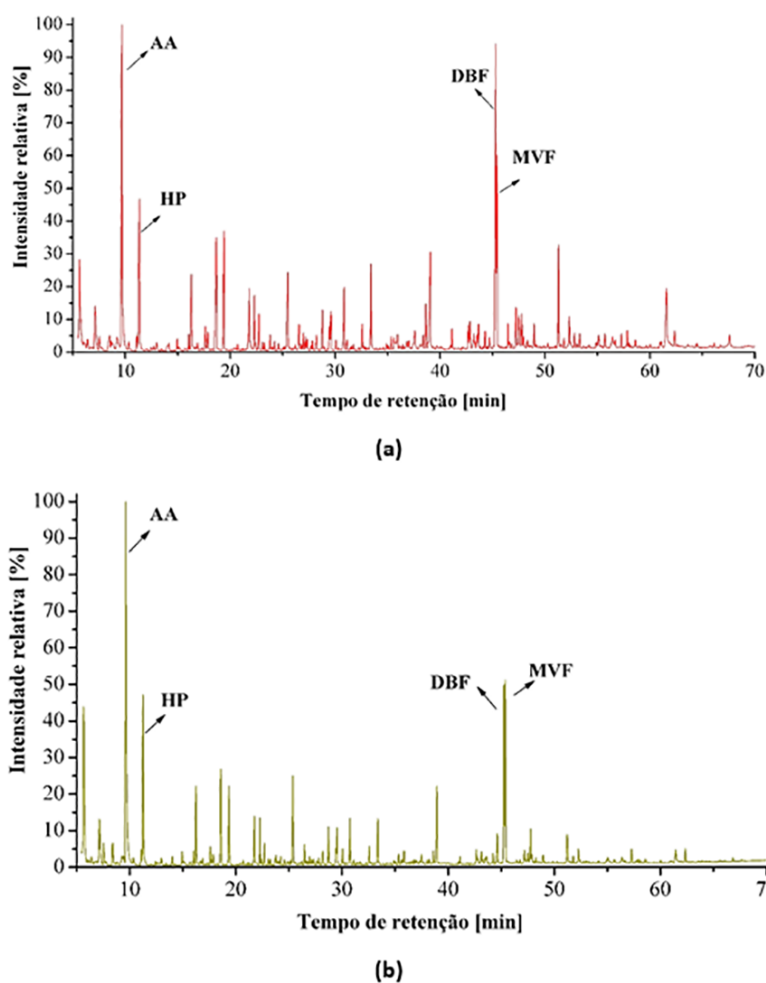


Figura 3. Cromatogramas para a pirólise analítica da casca de arroz (a) e do sabugo de milho (b)

Tabela 4. Áreas de picos cromatográficos para os principais compostos dos vapores pirolíticos de casca de arroz e sabugo de milho; valores médios e respectivos valores de desvio padrão amostral.

Composto	Casca de arroz	Sabugo de milho
	Áreas de picos cromatográficos (%)	Áreas de picos cromatográficos (%)
Ácido acético	16,01 ± 0,43	21,29 ± 1,22
2-metoxi-4-vinilfenol	5,50 ± 1,06	6,99 ± 0,36
1-hidroxi-propan-2-ona	5,09 ± 0,43	11,58 ± 0,64
2,3-dihidrogenbenzenofurano	9,22 ± 1,67	6,99 ± 0,65

3.5. Compostos de interesse

Uma ampla gama de compostos já foi identificada em óleos pirolíticos provenientes de biomassa, no entanto, para compostos com conteúdo baixo o isolamento individual raramente é prático e econômico, já que requer técnicas de separação complexas como destilação a vapor e separação por membranas. A obtenção de produtos a partir dos principais componentes do bio-óleo ou isolando os grupos funcionais predominantes (grupos carbonil, grupos fenólicos) é considerada mais viável.^{1,25} Para cada biomassa foram avaliados os quatro compostos com maiores áreas de picos cromatográficos. Para as duas biomassas os quatro compostos predominantes são coincidentes, apresentando conteúdos distintos nos vapores pirolíticos.

O ácido acético é amplamente utilizado como solvente e como precursor de outros compostos. É um ácido carboxílico com propriedades antibacterianas e antifúngicas.²⁶

O 2,3-benzofurano é usado como precursor de diversos derivados utilizados na indústria química e farmacêutica.²⁷

A 1-hidroxi-propan-2-ona é uma cetona comumente encontrada em bio-óleo, sendo sua produção atribuída à pirólise da celulose.²⁸ A 1-hidroxi-propan-2-ona é utilizada na produção de compostos como o propileno glicol e acroleína, podendo ser utilizado para sintetizar compostos como propionaldeído, acetona e derivados derivados do furano. Além disso, esse composto é utilizado na indústria de alimentos como aromatizante e nas indústrias têxtil e de cosméticos.²⁹

O composto 2-metoxi-4-vinilfenol é uma substância aromática utilizada como agente aromatizante. É um dos compostos responsáveis pelo aroma de trigo.³⁰

3.6. Expectativas para a qualidade dos bio-óleos como combustíveis

Os bio-óleos são caracterizados por presença significativa de ácidos orgânicos derivados da degradação térmica provocada pela pirólise, o que fornece um caráter ácido

(valor do pH de 2,5) a esses combustíveis, portanto é necessário o uso de recipientes resistentes como ácido inoxidável para o armazenamento.³¹ A presença de cetonas e aldeídos também interfere na qualidade do bio-óleo. Cetonas e aldeídos são responsáveis pela alta viscosidade do bio-óleo.^{1, 31} Compostos oxigenados conferem reatividade ao bio-óleo, favorecendo sua degradação e modificação de constituição original.³¹

Assim, os compostos pirolíticos foram classificados em quatro diferentes grupos: cetonas e aldeídos, ácidos carboxílicos, compostos oxigenados e compostos não oxigenados. A Tabela 5 apresenta as porcentagens referentes aos grupos mencionados. Os resultados indicam que o bio-óleo proveniente do sabugo de milho será mais ácido e mais viscoso quando comparado ao bio-óleo obtido da casca de arroz. Quanto maior a viscosidade, maiores são as dificuldades de atomização e bombeamento, já que fluidos viscosos demandam maiores potências de bombeamento e altas pressões de atomização. Os resultados indicam ainda que as reatividades dos bio-óleos serão semelhantes.

Algumas técnicas para promover o melhoramento do bio-óleo são a adição de sais inorgânicos para favorecer a formação de compostos específicos ou menos oxigenados, craqueamento catalítico e hidrotreatamentos visando obter compostos de peso molecular mais baixo (redução de viscosidade) e menos oxigenados.³²

4. Conclusões

Os resultados das análises termogravimétricas indicaram que a faixa de temperaturas de pirólise para o sabugo de milho é inferior à faixa para a pirólise da casca de arroz.

A partir da análise dos vapores pirolíticos obtidos da casca de arroz e do sabugo de milho foi possível constatar que as duas biomassas se apresentam como fonte de compostos de alto valor agregado.

Os resultados indicaram ainda que o bio-óleo proveniente da casca de arroz será menos ácido e menos viscoso que o proveniente do sabugo de milho.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro ao trabalho (APQ-02058-14).

Referências Bibliográficas

- ¹ Cardoso, C. R.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Uberlândia, Brasil, 2012. [[Link](#)]
- ² Mohan, D.; Pittman, C. U.; Steele, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy Fuels* **2006**, *27*, 848. [[CrossRef](#)]
- ³ Vieira, G. E. G.; Nunes, A. P.; Teixeira, L. F.; Colen, A. G. N. Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. *Revista Liberato* **2014**, *15*, 167. [[Link](#)]
- ⁴ Almeida, S. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2010. [[Link](#)]
- ⁵ Foletto, E. L.; Hoffmann, R.; Hoffmann, R. S.; Portugal Jr., U. L.; Jahn, S. L. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. *Química Nova* **2005**, *28*, 1055. [[CrossRef](#)]
- ⁶ CONAB. Observatório Agrícola: Acompanhamento da Safra Brasileira de Grãos, V. 5 – Safra 2017/2018, n. 4 [[Link](#)]
- ⁷ Diniz, J.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Santa Maria, Brasil, 2005. [[Link](#)]
- ⁸ Pouey, M. T. F.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2006. [[Link](#)]
- ⁹ Bridgwater, A. V.; Czernik, S.; Piskorz, J.; *Progress in thermochemical biomass conversion*, 1a ed., Blackwell Science: Londres, 2001.
- ¹⁰ Lu, H.; Ip, E.; Scott J.; Foster, P.; Vickers, M.; Baxter, L. L. Effects of particle shape and size on devolatilization of biomass particles. *Fuel* **2010**, *89*, 1156. [[CrossRef](#)]
- ¹¹ Yin, C-Y. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. *Fuel* **2011**, *90*, 1128. [[CrossRef](#)]
- ¹² Cardoso, C. R.; Oliveira, T. J. P.; Santana Junior, J. A.; Ataíde, C. H. Physical characterization of sweet sorghum bagasse, tobacco residue, soy hull and fiber sorghum bagasse particles: Density, particle size and shape distributions. *Powder Technology* **2013**, *245*, 105. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Carlson, T. R.; Jae, J.; Lin, Y.-C.; Tompsett, G. A.; Huber, G. W. Catalytic fast pyrolysis of glucose with HZSM-5: The combined homogeneous and heterogeneous reactions. *Journal of Catalysis* **2010**, *270*, 110. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Lu, Q.; Yang, X.-C.; Dong, C.-Q.; Zhang, Z.-F.; Zhang, X.-M.; Zhu, X.-F. Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py-GC/MS study *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2011**, *92*, 430. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Kan, T.; Strezov, V.; Evans, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *57*, 1126. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Klass, D. L. *Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals*. Academic Press: San Diego, 1998.
- ¹⁷ Pereira, T. V.; Seye, O.; *Anais do 8º Encontro de Ensino, Pesquisa e Extensão*, Dourados, Brasil, 2014.
- ¹⁸ Fernandes, I. J.; Santos, E. C. A.; Oliveira, R.; Reis, J. M.; Calheiro, D.; Moraes, C. A. M.; Modolo, R. C. E.; *Anais do. 6º Fórum Internacional de Resíduos Sólidos*, São José dos Campos, Brasil, 2015.
- ¹⁹ do Vale, A. T.; Mendes, R. M.; Amorim, M. R. S.; Dantas, V. F. S. Potencial Energético da Biomassa e Carvão Vegetal do Epicarpo e da Torta de Pinhão Manso (*Jatropha curcas*). *Cerne* **2011**, *17*, 267. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Saidur, R.; Abdelaziz, E. A.; Demirbas, A.; Hossain,

- M. S.; Mekhilef, S. A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable Sustainable Energy Reviews* **2011**, *15*, 2262. [CrossRef]
- ²¹ Tsai, W. T.; Lee, M. K.; Chang, Y. M. Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions. *Bioresource Technology* **2007**, *98*, 22. [CrossRef] [PubMed]
- ²² Stedile, T.; Ender, L.; Meier, H. F.; Simionatto, E. L.; Wiggers, V. R. Comparison between physical properties and chemical composition of bio-oils derived from lignocellulose and triglyceride sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *50*, 92. [CrossRef]
- ²³ Vieira, A. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Oeste do Paraná, Brasil, 2012. [Link]
- ²⁴ Demirbas, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science* **2004**, *30*, 219. [CrossRef]
- ²⁵ Bridgwater, A. V. Biomass fast pyrolysis. *Thermal Science* **2004**, *8*, 21. [CrossRef]
- ²⁶ Sítio PubChem – National Institutes of Health(NIH). Disponível em <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>>. Acesso em: 15 Janeiro 2019.
- ²⁷ Ji, G.; Duan, Y.; Zhang, S.; Yang, Y. Synthesis of benzofurans from terminal alkynes and iodophenols catalyzed by recyclable palladium nanoparticles supported on *N,O*-dual doped hierarchical porous carbon under copper- and ligand-free conditions. *Catalysis Today* **2019**, *330*, 101. [CrossRef]
- ²⁸ Wang, S.; Cai, Q.; Wang, X.; Guo, Z.; Luo, Z. Bio-gasoline production from co-cracking of hydroxypropanone and ethanol. *Fuel Processing Technology* **2013**, *111*, 86. [CrossRef]
- ²⁹ Mohamad, M. H.; Awang, R.; Yunus, W. M. Z. W. A Review of Acetol: Application and Production. *American Journal of Applied Sciences* **2011**, *8*, 1135. [CrossRef]
- ³⁰ Sítio Chemspider – Royal Society of Chemistry. Disponível em <<http://www.chemspider.com>>. Acesso em: 15 janeiro 2019.
- ³¹ Pattiya, A.; Titiloye, J. O.; Bridgwater, A. V. Fast pyrolysis of cassava rhizome in the presence of catalysts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2008**, *81*, 72. [CrossRef]
- ³² Lu, Q.; Yang, X.-C.; Dong, C.-Q.; Zhang, Z.-F.; Zhang, X.-M.; Zhu, X.-F. Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: analytical Py-GC/MS study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2011**, *92*, 430. [CrossRef]