
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais



**PIRÓLISE RÁPIDA DE CASCA DE ARROZ: ESTUDO DE
PARÂMETROS E CARACTERIZAÇÃO DE PRODUTOS**

Suelen Rodrigues Almeida

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, Junho de 2010.

Suelen Rodrigues Almeida

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**PIRÓLISE RÁPIDA DE CASCA DE ARROZ: ESTUDO DE
PARÂMETROS E CARACTERIZAÇÃO DE PRODUTOS**

Suelen Rodrigues Almeida

Dissertação realizada sob a orientação da Prof^a
Dra Elina Bastos Caramão, apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos
Materiais da Universidade Federal do Rio
Grande do Sul em preenchimento parcial dos
requisitos para a obtenção do título de Mestre
em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre
2010

DECLARAÇÃO DE AUTORIA

A presente dissertação foi realizada pela autora, orientado pela Prof^a Dra. Elina Bastos Caramão, com algumas colaborações de colegas da UFRGS, no período entre março de 2009 e maio de 2010. O trabalho foi desenvolvido no laboratório E202 e CA101 do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof^a. Dra. Elina Bastos Caramão

Orientadora

Suelen Rodrigues Almeida

Mestranda

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção de título de Mestre em Ciência dos Materiais e aprovada na sua forma final, pela orientadora e pela banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PGCIMAT).

Orientadora: Profa. Dra. Elina Bastos Caramão

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Cláudio Dariva (INT/UNIT/Aracaju/SE)

Profa. Dra. Maria Regina Alves Rodrigues (DQO/UFPEL/Pelotas/RS)

Profa. Dra. Naira Maria Balzaretto (IF/UFRGS/Porto Alegre/RS)

Profa. Dra. Naira Maria Balzaretto.

Coordenadora do PGCIMAT

O impossível não tem lugar nesta história.

(Autor desconhecido)

AGRADECIMENTOS

A professora Dra. Elina Bastos Caramão pela confiança depositada em meu trabalho, e inserção em seu grupo de pesquisa. Pela sua orientação e incentivo para meu crescimento pessoal e profissional.

Aos professores membros da Banca de Avaliação deste trabalho por aceitar o convite e ajudar de alguma forma com suas valiosas contribuições.

Aos meus familiares, principalmente meus pais, José Luiz de Almeida e Sandramar Rodrigues Almeida pelo amor, incentivo e suporte em todas as horas, mesmo a distância. A minha avó Maria e a minha irmã Diane pelo carinho, incentivo e por torcerem pelo meu crescimento profissional.

Em especial ao meu amor Rafael Merino, pelo infinito amor, apoio, companheirismo e compreensão, e sua mãe Vera pelo carinho e apoio.

A todos os integrantes do grupo de pesquisa da professora Elina, em especial aqueles que de alguma forma me fizeram sorrir por estar do seu lado.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e seus funcionários.

Ao CNPq pela bolsa de estudos.

TRABALHOS GERADOS A PARTIR DESTA DISSERTAÇÃO

- ✚ S. R. Almeida, F. Georges, M. C. Manique, E. B. Caramão, Pirólise rápida de casca de arroz: estudo de parâmetros e caracterização do bio-óleo produzido, trabalho apresentado durante o 15º ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA (ENQA) e 3º CONGRESSO IBEROAMEICANO DE QUÍMICA ANALÍTICA (CIAQA), Salvador, Ba, 18 a 21 de outubro de 2009, publicado nos Anais do evento página 166, resumo CP.68 (TR 017).
- ✚ S. R. Almeida, F. Georges, M. S. A. Moraes, E. B. Caramão, Pyrolysis of rice husk: Study of parameters and chromatographic characterization of the bio-oil produced, trabalho aceito para apresentação durante o 34th International Symposium on Capillary Chromatography and 7th GCxGC Symposium, Riva del Garda, Itália, 01 a 04 de junho de 2010.
- ✚ S. R. Almeida, F. Georges, M. S. A. Moraes, E. B. Caramão, Pyrolysis of rice husk: Study of parameters and chromatographic characterization of the bio-oil produced, trabalho encaminhado para publicação no Journal of Chromatography A.

SUMÁRIO

	<i>pág</i>
DECLARAÇÃO DE AUTORIA	<i>i</i>
BANCA EXAMINADORA.....	<i>ii</i>
DEDICATÓRIA.....	<i>iii</i>
AGRADECIMENTOS.....	<i>iv</i>
TRABALHOS GERADOS A PARTIR DESTA DISSERTAÇÃO	<i>v</i>
SUMÁRIO.....	<i>vi</i>
LISTA DE FIGURAS.....	<i>viii</i>
LISTA DE TABELAS.....	<i>ix</i>
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	<i>x</i>
RESUMO.....	<i>xi</i>
ABSTRACT.....	<i>xii</i>
1 INTRODUÇÃO.....	<i>1</i>
1.1 OBJETIVOS DESTE TRABALHO.....	<i>4</i>
1.1.1 Objetivo geral.....	<i>5</i>
1.1.2 Objetivos específicos.....	<i>5</i>
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	<i>6</i>
2.1. Biomassa.....	<i>7</i>
2.1.1 Histórico de produção e uso da biomassa.....	<i>7</i>
2.1.2 Biomassa: casca de arroz.....	<i>7</i>
2.1.2.1 Constituição química da casca de arroz.....	<i>10</i>
2.1.2.2 Problemas ambientais associados à produção e disposição da casca de arroz	<i>11</i>
2.2 Pirólise.....	<i>12</i>
2.2.1 Conceitos básicos.....	<i>12</i>
2.2.2 Aplicações da pirólise.....	<i>16</i>
2.3 Métodos analíticos usados na análise do bio-óleo.....	<i>17</i>
2.4 Métodos analíticos usados na análise de produtos gasosos.....	<i>18</i>
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	<i>22</i>
3.1 Seleção e caracterização inicial da amostra.....	<i>23</i>
3.2 Materiais.....	<i>23</i>
3.3 Preparo das soluções de padrões.....	<i>24</i>
3.4 Equipamento usado na pirólise.....	<i>24</i>

	<i>pág</i>
3.5 Otimização do processo de pirólise: planejamento experimental.....	28
3.6 Coleta dos produtos obtidos na pirólise de casca de arroz.....	29
3.6.1 Coleta do bio-óleo.....	29
3.6.2 Coleta do gás.....	30
3.7 Caracterização dos produtos da pirólise da casca de arroz.....	31
3.7.1 Análise por espectroscopia na região do infravermelho (IR).....	34
3.7.2 Ressonância magnética nuclear de ¹ H (NMR) do bio-óleo.....	34
3.7.3 Derivatização do bio-óleo.....	34
3.7.4 Cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas (GC/MS).....	35
3.7.5 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) do resíduo sílico-carbonoso (carvão+cinzas).....	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1 Caracterização inicial da amostra.....	37
4.2 Pirólise da casca de arroz.....	40
4.2.1 Avaliação dos parâmetros utilizados no planejamento experimental da pirólise de casca de arroz na 1ª etapa.....	40
4.2.2 Fração aquosa da pirólise da casca de arroz.....	43
4.2.3 Análise por ¹ H NMR do bio-óleo obtido na pirólise.....	43
4.2.4 Análise por FTIR do bio-óleo, da casca de arroz e do resíduo sílico-carbonoso	45
4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) do resíduo sílico-carbonoso.....	46
4.2.6 Análise cromatográfica do bio-óleo e dos produtos gasosos.....	47
4.2.6.1 GC/MS da mistura padrão.....	47
4.2.6.2 GC/MS do bio-óleo.....	49
4.2.6.3 GC/MS dos gases produzidos.....	53
5 CONCLUSÃO.....	58
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	61
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63
ANEXOS.....	72

LISTA DE FIGURAS

	<i>pág</i>
Fig.1: Mapa da produção de arroz no Brasil, com destaque para a região Sul do País, em particular no Rio Grande do Sul.....	8
Fig.2: Produção das safras de arroz referente às regiões do Brasil (A) e ao estado do Rio Grande do Sul (B)	9
Fig.3: Fórmulas estruturais do xilano (3.A) e da unidade monomérica da lignina (fenil-propano substituído) (3.B)	11
Fig.4: Principais componentes da biomassa lignocelulósica e suas transformações mediante tratamento térmico.....	14
Fig.5: Esquema de Microextração em fase sólida e dessorção térmica no Cromatógrafo Gasoso.....	21
Fig.6: (a) Esquema completo do forno de pirólise rápida com reator em quartzo, (b) Foto do sistema de pirólise usado.....	25
Fig.7: Reator de quartzo usado para a pirólise da casca de arroz. (a) Desenho discriminando as partes do reator, (b) Desenho do reator dentro do forno de pirólise e (C) Foto do reator com as dimensões do mesmo.....	26
Fig.8: Esquema para a coleta e análise cromatográfica dos gases obtidos no processo de pirólise da casca de arroz.....	31
Fig.9: Organograma geral das análises realizadas para caracterização dos produtos obtidos da pirólise	32
Fig.10: Organograma usado para o fracionamento do bio-óleo em ácidos, fenóis, bases e neutros e caracterização das frações.....	33
Fig.11: Espectro de Infravermelho (FTIR) da amostra de casca de arroz.....	37
Fig.12: Curva termogravimétrica da casca de arroz com as regiões de perda de massa registradas.....	38
Fig.13: Curva termogravimétrica da lignina e da celulose, conforme Rout <i>et al.</i> (2009) ⁷⁷	39
Fig.14: Espectro de NMR ¹ H do bio-óleo antes da extração líquido/líquido.....	44
Fig.15: Espectro de RMN ¹ H do bio-óleo após a extração líquido/líquido.....	44
Fig.16: Espectro de FTIR do bio-óleo da casca de arroz (A) e do resíduo sólido (B)	45
Fig.17: Imagem obtida via SEM do resíduo sólido pirolisado da casca de arroz (a) x 250 e (b) x 1000.....	46
Fig.18: Cromatograma - GC/MS (modo SCAN) - da mistura de padrões: (A) não derivatizados e (B) derivatizados com MSTFA.....	48
Fig.19: Cromatograma - GC/MS (modo SCAN) – do bio-óleo da pirólise da casca de arroz: (A) não derivatizado e (B) derivatizado com MSTFA	49
Fig.20: Fórmulas estruturais dos principais compostos presentes na amostra de bio-óleo derivatizado e não derivatizado.....	51
Fig.21: Cromatograma - GC/MS (modo SCAN) – da fração de Ácidos (A) e Fenóis (B) do bio-óleo da pirólise da casca de arroz, derivatizados com MSTFA.....	52
Fig.22: Cromatograma - GC/MS (modo SCAN) – dos vapores coletados por SPME durante a pirólise da casca de arroz: (A) fibra de PDMS - polidimetilsilano e (B) fibra de PA - poliacrilato.	54
Fig.23: Fórmulas estruturais dos principais compostos majoritários nas amostras de vapores retirados durante o processo de pirólise da casca de arroz.....	57

LISTA DE TABELAS

	<i>pág</i>
Tab. I: Relação dos padrões usados nas análises dos produtos de pirólise da casca de arroz.....	24
Tab. II: Variáveis usadas no planejamento 2 ³ para o experimento de pirólise de casca de arroz na 1 ^a etapa do trabalho.....	28
Tab. III: Variáveis usadas no planejamento para o experimento de pirólise de casca de arroz na 2 ^a etapa do trabalho.....	29
Tab. IV: Relação de funcionais identificados preliminarmente em espectros de IR em biomassa vegetal.....	38
Tab. V: Perdas de massa verificadas no experimento de TGA com a casca de arroz.....	40
Tab. VI: Resultados obtidos no planejamento experimental 2 ³ aplicado na pirólise de casca de arroz durante a 1 ^a etapa deste trabalho.....	41
Tab. VII: Resultados obtidos no planejamento experimental aplicado na pirólise de casca de arroz durante a 2 ^a etapa deste trabalho, usando a melhor condição obtida na 1 ^a etapa.....	42
Tab. VIII: Absorbância e grupos funcionais identificados preliminarmente nos espectros de IR do bio-óleo, casca de arroz e do resíduo sólido.....	45
Tab. IX: Identificação dos padrões apresentados na Figura 17.....	48
Tab. X: Identificação dos compostos apresentados nas Figuras 18.....	50
Tab. XI: Identificação dos compostos assinalados na Figura 20	53
Tab. XII: Identificação dos compostos assinalados na Figura 21	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- CONAB** - Companhia Nacional de Abastecimento
- GC** - Cromatografia em Fase Gasosa (*do inglês Gas Chromatography*)
- GC/MS** - Cromatografia em Fase Gasosa com Detector de Espectrometria de Massas (*do inglês Gas Chromatography - Mass Spectrometry*)
- IR** - Infravermelho (*do inglês Infrared*)
- ¹H NMR** - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (*do inglês Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance*)
- TGA** - Análise termogravimétrica (*do inglês Thermogravimetric Analysis*)
- SEM** - Microscopia eletrônica de varredura (*do inglês Scanning Electron Microscopy*)
- SPME** - Microextração em Fase Sólida (*do inglês Solid Phase Microextraction*)
- LLE** - Extração Líquida/Líquido (*do inglês Liquid-liquid Extraction*)
- MSTFA/TMS** - Metil silil trifluoracetamida com trimetil silano
- PDMS** - Polidimetilsiloxano
- PA** - Poliacrilato
- PI** - Padrão interno
- DCM** - diclorometano
- (m)** - massa
- (gr)** - granulometria
- (fl)** - fluxo de gás
- (Tp)** - temperatura de pirólise
- (v)** - velocidade de aquecimento
- (tf)** - tempo final de espera na temperatura máxima
- tR** - tempo de retenção
- tR_{nd}** - tempo de retenção do bio-óleo não derivatizado
- tR_d** - tempo de retenção do bio-óleo derivatizado
- MM** - Massa molecular

RESUMO

A pirólise (aquecimento em atmosfera inerte) é uma das formas de aproveitamento dos resíduos da agroindústria, gerando o bio-óleo (produto condensável), gases e resíduo sólido (sílico-carbonoso) com utilidades diversas, tanto para fins energéticos como outras utilizações industriais. Neste trabalho estudou-se a pirólise rápida da casca de arroz usando um forno tubular e um reator de leito fixo. Após otimização do processo de pirólise (7 g de casca de arroz moída, pirolisada a 700°C com uma taxa de aquecimento de 100°C.m⁻¹ e um fluxo de nitrogênio de 1 mL.min⁻¹), foram obtidos e analisados o bio-óleo, os gases e o resíduo sólido. Foi determinada a composição química dos gases e do bio-óleo, usando cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Para a amostragem dos gases fez-se uso da microextração em fase sólida com duas fibras de diferente polaridade (polidimetilsiloxano e poliácrlato). Os bio-óleos mostraram-se ricos em compostos oxigenados (fenóis, cetonas e ácidos carboxílicos). O mesmo foi encontrado para os gases, tendo-se nestes últimos, a presença majoritária dos compostos mais voláteis. O resíduo sólido apresentou alto teor de sílica, indicando a sua possível utilização como adsorvente em processos industriais ou purificação de água.

ABSTRACT

The pyrolysis (heating in an inert atmosphere) is one of the ways of using residues of the agro industry, by the generation the bio-oil (condensed product), gases and solid residue (siliceous-carbonaceous material) with many utilities as energy production or as other industrial uses. In this work it was studied the fast pyrolysis of the rice husk using a tubular oven and a fixed bed reactor. After optimization of the pyrolysis process (7 g of milled rice husk, pyrolysis at 700°C with a heating rate at 100°C. min⁻¹ and 1 mL.min⁻¹ of nitrogen), the bio-oil, the gases and the solid residue were analyzed. The chemical composition of the gases and of the bio-oil was achieved by gas chromatography coupled to the mass spectrometry. For sampling of the gases it was used of the solid phase microextraction with two fibers of different polarity (polydimethylsiloxane and polyacrylate). The bio-oils showed high amounts of oxygenated compounds (phenols, cetones and carboxylic acids). The same was found for the gases, with a predominance of the most volatile compounds in this last one. The solid residue presented high silica content, indicating its possible use as adsorbent in industrial processes or in water purification.

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Uma das primeiras utilizações da biomassa pelo homem para obtenção de energia se iniciou com a utilização do fogo para cozimento e iluminação. A madeira foi por muito tempo a principal fonte energética para a cocção, siderurgia e cerâmica. Óleos vegetais e animais também eram usados em menor escala. Com o aparecimento da máquina a vapor, a biomassa passou a ter aplicação também para obtenção de energia mecânica com aplicações na indústria e nos transportes.

Nas crises de abastecimento de petróleo essa importância se evidenciou pela utilização de derivados da biomassa como álcool, gás de madeira, biogás e óleos vegetais nos motores de combustão, sendo uma afirmação praticamente unânime de que os derivados do petróleo conquistaram a primazia como combustível desses motores por fatores como preço e oferta e não por questões de adequação técnica.

Como vantagens da utilização da biomassa têm-se a substituição aos combustíveis fósseis, podendo-se citar a menor poluição atmosférica global e localizada, estabilidade do ciclo de carbono e maior emprego de mão de obra. Madeira, produtos e resíduos agrícolas, resíduos florestais, excrementos animais, carvão vegetal, álcool, óleos animais, óleos vegetais, biogás são formas de biomassa potencialmente utilizáveis como combustível.

A Biomassa casca de arroz é um resíduo agro-industrial decorrente do beneficiamento das indústrias arroseiras, sendo largamente encontrada no Rio Grande do Sul, pois, historicamente, este Estado é o maior produtor de arroz no Brasil. Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), o RGS produziu em média mais de 9 mil toneladas para a safra de 2009, obtendo mais de 20% de resíduo (casca de arroz) como subproduto.

Neste trabalho a biomassa casca de arroz é considerada um biomaterial por intervir de uma fonte renovável na qual é transformada em um novo produto com várias aplicações tecnológicas, esta não só agrega valor econômico ao seu produto de origem, mas também visa à redução do impacto ambiental quando o mesmo é depositado em céu aberto, contaminando o solo, ar e rios.

A queima deste biomaterial pode ser empregada como fonte de energia quando aplicada em fornalhas após o seu processamento; já, quando o mesmo não possui destino apropriado, sua queima é realizada de forma descontrolada a céu

aberto, emitindo grande quantidade de monóxido e dióxido de carbono (CO e CO₂, respectivamente).

A renovação na biomassa dá-se através do chamado ciclo do carbono. A decomposição ou a queima da matéria orgânica ou de seus derivados provoca a liberação de CO₂ na atmosfera. As plantas, através da fotossíntese, transformam o CO₂ e água nos carboidratos, que compõe sua massa viva, liberando oxigênio. Desta forma a utilização da biomassa, desde que não seja de maneira predatória, não altera a composição média da atmosfera ao longo do tempo.

A biomassa é convertida em bio-óleo através de um processo conhecido como pirólise, no qual materiais orgânicos são aquecidos acima de 400°C, sem oxigênio. Em pouco tempo boa parte do material pirolisa, gerando produtos gasosos, vapores condensáveis e um resíduo sólido. Os vapores condensáveis são genericamente chamados de bio-óleo. O gás produzido pode ser consumido no próprio processo e o material sólido pode se constituir de carbono orgânico chamado "char" de diversos usos, desde adubo a filtros industriais, e material inorgânico, considerado como cinzas residuais do processo.

O bio-óleo, principalmente pelo estado físico e semelhança química com derivados de petróleo, vem sendo indicado para substituição, total ou parcial, deste combustível fóssil. Para que isto possa ocorrer, é necessário selecionar a biomassa a ser transformado, o processo de transformação da mesma é caracterizar quimicamente o bio-óleo produzido, podendo desta forma, preencher os requisitos estipulados pelas Agências controladoras destes combustíveis. Outra utilização potencial do bio-óleo está associada às indústrias químicas e farmacêuticas, cuja necessidade de matérias-primas nacionais também pode impulsionar a pesquisa em novas matérias-primas para a geração de bio-óleos com características específicas.

Como principais aplicações dos compostos encontrados no bio-óleo de casca de arroz citam-se alguns exemplos como: o furfural é usado como um solvente na refinação petroquímica para extrair dieno de outros hidrocarbonetos, e juntamente com outros compostos como acetonas e fenóis formam resinas; o eugenol é considerado um antisséptico natural, sendo também é utilizado em perfumarias; o guaiacol é utilizado como expectorante, antisséptico, analgésico e utilizado em medicamentos para asma e bronquite; o eugenol é considerado um combustível leve e na indústria alimentícia é também utilizado em corantes.

OBJETIVOS DESTE TRABALHO

1.1 OBJETIVOS DESTE TRABALHO

1.1.1 Objetivo geral

Utilizar a casca de arroz como matéria-prima para a geração de bio-óleo por processo de pirólise em atmosfera de nitrogênio, tendo em vista a grande quantidade deste material na forma de resíduo da indústria alimentícia, especialmente no Rio Grande do Sul.

1.1.2 Objetivos específicos

- Montar um reator e forno de pirólise em leito fixo e desenvolver o processo de pirólise da biomassa, com atmosfera de nitrogênio, visando o melhor rendimento em bio-óleo;

- Aperfeiçoar o processo de obtenção de bio-óleo, após a definição do reator e do forno, utilizando um planejamento experimental fatorial de 2^3 ;

- Caracterizar o bio-óleo produzido pelo melhor resultado encontrado no planejamento de experimentos, através de técnicas cromatográficas e espectroscópicas;

- Caracterizar o resíduo sólido resultante do processo, por técnicas físico-químicas e Microscopia Eletrônica de Varredura;

- Caracterizar preliminarmente os produtos gasosos gerados no processo.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biomassa

2.1.1 Histórico de produção e uso da biomassa

A evidência pré-histórica revela claramente que os nossos antepassados eram peritos em fazer fogo utilizando a biomassa existente. A evolução dos processos utilizados conduziu estes antepassados a usar este combustível em outras aplicações tais como o uso na produção de material cerâmico e metalúrgico. Paulatinamente, as técnicas para a conversão de biomassa em biocombustível ou diretamente em energia através de combustão direta, foram desenvolvidas e modernizadas em processos que hoje são muito úteis e eficientes.¹

Até final do século XIX e início do século XX, o carvão mineral e a lenha foram as principais matérias-primas utilizadas pelo homem para a obtenção de energia e produtos químicos. Porém, por volta do ano de 1930, esta situação mudou devido ao desenvolvimento da indústria petroquímica. As crises do petróleo da década de 70 evidenciaram a forte dependência mundial deste produto fóssil. A partir destas crises iniciaram-se grandes esforços para desenvolver tecnologias de produção de energia a partir da biomassa.^{2,3}

Portanto, hoje, em maior ou menor intensidade, a maioria dos países, sejam eles desenvolvidos ou não, estão promovendo ações para que as energias alternativas renováveis tenham participações significativas em suas matrizes energéticas. A motivação para essa mudança de postura é a necessidade da redução do uso de derivados do petróleo e, conseqüentemente, da dependência energética desses países em relação aos países exportadores de petróleo.⁴⁻⁸

2.1.2 Biomassa: casca de arroz

A biomassa pode ser considerada como uma forma indireta de energia solar. Essa energia é responsável pela fotossíntese, base dos processos biológicos que preservam a vida das plantas e produtora da energia química que se converterá em

outras formas de energia ou em produtos energéticos como carvão vegetal, etanol, gases combustíveis e óleos vegetais combustíveis, entre outros. A fotossíntese permite, também, a liberação de oxigênio e a captura de dióxido de carbono (CO₂, principal agente do efeito estufa), contribuindo para a contenção do aquecimento global.⁹⁻¹²

A casca do arroz está entre os produtos que se destacam no âmbito do aproveitamento e utilização como forma alternativa na produção de energia.¹³ O aproveitamento total do grão surge como o resgate do aproveitamento de subprodutos, pois se baseia no fato de utilizar o resíduo de uma atividade econômica.¹⁴⁻¹⁶

Na **Figura 1**, que apresenta o mapa da produção de arroz no Brasil, é possível verificar a predominância desta cultura na região Sul do País, em particular no Rio Grande do Sul.¹⁷

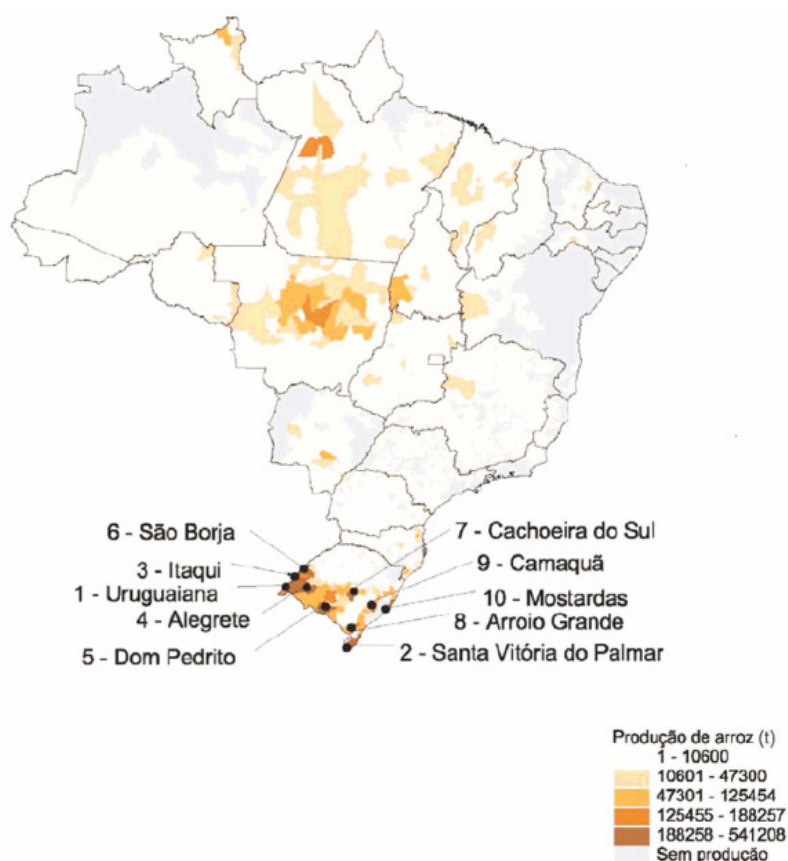


Figura 1: Mapa da produção de arroz no Brasil, com destaque para a região Sul do País, em particular no Rio Grande do Sul.¹⁷

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) para a região Sul a safra de 2008/2009 estimou-se em 9.116,4 (mil t), destacando-se o Rio Grande do Sul nesse cenário como maior produtor brasileiro, sendo responsável por 61% do volume produzido. Na **Figura 2**, encontra-se a produção das safras de arroz referente às regiões do Brasil **(A)**, e referente à região Sul **(B)**, para os anos de 1999 a 2010. Os dados relativos a este gráfico encontram-se na Tabela apresentada no Anexo 1 e 2 com os valores da série histórica da produção e área plantada de arroz para estas safras, de acordo com os dados do CONAB.¹⁸

Conforme os gráficos abaixo a região Sul é a que apresenta maior produtividade, resultado das boas condições climáticas em todo ciclo da cultura. A região Sudeste conforme **Figura 2 (A)** e o Estado do Paraná **Figura 2 (B)** apresentam perdas em produtividade motivadas não só por fatores climáticos, mas também por disponibilizarem menores áreas para produção.

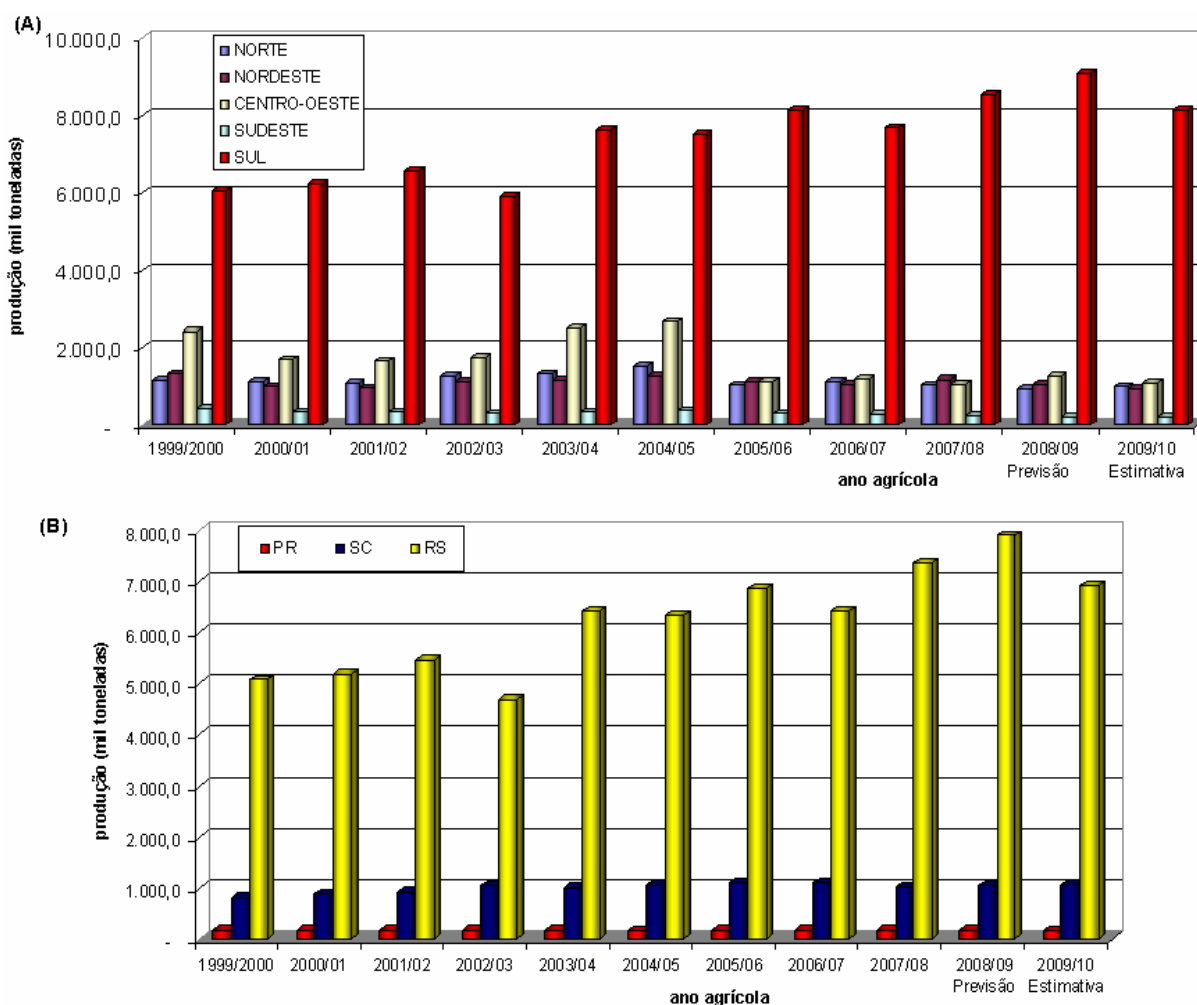


Figura 2: Produção das safras de arroz referente às regiões do Brasil **(A)** e à região Sul **(B)**.

Após o beneficiamento do arroz, a casca representa o maior volume entre os subprodutos, chegando, em média, a 23% do peso final.^{19,20}

A utilização da casca de arroz como biomassa na alimentação de reatores para geração de energia e insumos químicos, pode amenizar o problema ambiental de destinação deste resíduo, além de contribuir para que países em desenvolvimento possam reduzir sua dependência de combustíveis derivados do petróleo. Esta é uma fonte de vantagens, tanto para beneficiadores, que passarão a contar com a possibilidade de descarte adequado deste resíduo, como para a comunidade, criando-se oportunidade de emprego. O descarte da casca de arroz é um sério problema ambiental devido às suas propriedades (difícil decomposição), sua constituição (altamente fenólica) e à enorme quantidade deste material gerada anualmente.^{10,2}

2.1.2.1 Constituição química da casca de arroz

A composição química da casca de arroz varia de acordo com o tipo de solo e condições de cultura. Os principais componentes da casca de arroz são celulose, hemicelulose, lignina e minerais.²²⁻²⁶ O resíduo inorgânico contém em média, 95 a 98%, em peso, de sílica na forma hidratada, perfazendo 13 a 29% do total da casca. Os outros constituintes são determinados de acordo com análises específicas.²²⁻²⁹

A celulose é o principal componente da parede celular dos vegetais e o composto orgânico mais abundante da natureza. Consiste em um polímero formado de unidades de glicose, através de ligações químicas envolvendo átomos de oxigênio.^{10,30}

A denominação da hemicelulose compreende os polissacarídeos não-celulósicos presentes na biomassa. Geralmente são polímeros constituídos por monossacarídeos de 5 átomos de carbono (pentoses) e, por isso, são conhecidos com pentosanos. O componente mais freqüente na composição dos pentosanos é o xilano (**Figura 3. A**) formado por unidades de anidroxilose.^{10,30}

A lignina é um polímero ou macromolécula, porém, de natureza química totalmente diferente da celulose e a hemicelulose. A lignina pode ser representada como um polímero heterogêneo e amorfo cuja unidade estrutural repetitiva é uma

unidade de fenil-propano, substituído em várias posições no anel de benzeno (Figura 3. B).^{10,30}

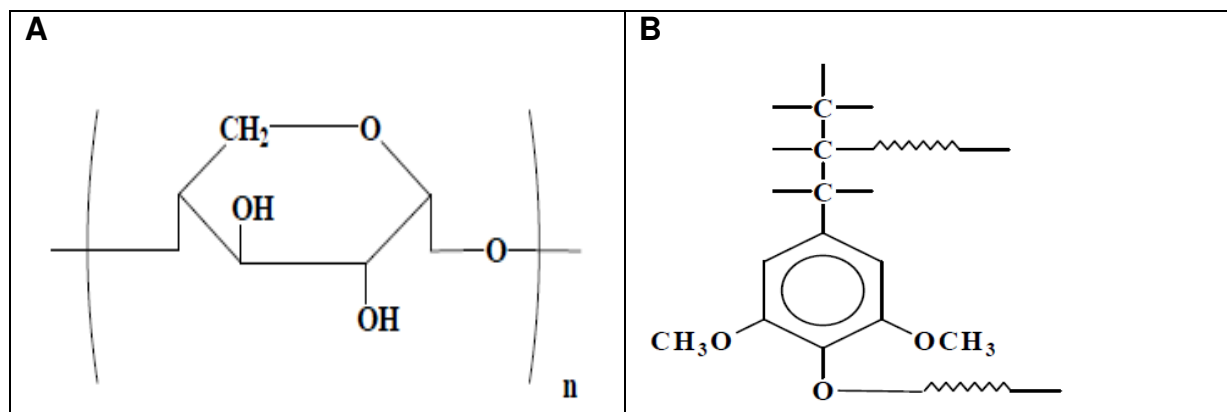


Figura 3. Fórmulas estruturais do xilano (A) e da unidade monomérica da lignina (fenil-propano substituído) (B)

2.1.2.2 Problemas ambientais associados à produção e disposição da casca de arroz

As atividades industriais produzem uma determinada quantidade de resíduos não inerentes aos objetivos da produção em si, tendo em vista que a redução da geração de resíduos, apesar de prioritária é tecnicamente limitada, sendo o melhor caminho a ser seguido o da reciclagem ou reuso. Uma das maiores dificuldades para se empreender uma ação concreta de beneficiamento e destinação de resíduos, além de problemas econômicos, políticos e administrativos, está na ausência de técnicas de processamento e beneficiamento compatíveis com as dimensões e características das localidades interessadas na solução destes problemas. Sob este ponto de vista, a sociedade atual vem exigindo não só um bom desempenho dos materiais sob o ponto de vista técnico e funcional, mas principalmente, um conhecimento de suas interações com o meio ambiente, em busca daqueles cuja obtenção ou utilização se faça com o mínimo consumo energético e menor impacto ambiental.^{3,12,17,31}

A indústria agrícola é responsável pela geração de um grande volume de resíduos, em especial a casca de arroz que representa um dos maiores volumes de material agrícola residual disposto na natureza no sul do Brasil. Sem valor comercial devido à sua dureza, fibrosidade e abrasividade, a casca de arroz acaba sendo

depositada em grandes área rurais. A sua lenta biodegradação, além da constituição altamente fenólica, faz com que permaneça inalterada por longos períodos de tempo, representando um grande dano ao meio ambiente. Todavia, a casca de arroz possui um poder calorífico elevado, muito embora variável, em função da umidade e das condições de plantio.^{13,27}

A casca possui baixas propriedades nutritivas e elevado teor de sílica, o que a torna imprópria para o consumo animal, não podendo ser utilizada na produção de rações. Logo, o aproveitamento deste resíduo como biomassa viabilizará não só a proteção ao meio ambiente como poderá aumentar a economia de beneficiadores da mesma.^{10,27} Esta ainda pode ser transformada em "briquetes", que são aglomerados de casca, que reduzem consideravelmente seu volume.^{12,32} Durante a sua queima, a casca produz muita cinza, mas sua fumaça é pouco poluente, pois não possui enxofre. Contudo após a carbonização, a casca pode ser empregada na obtenção de materiais de construção alternativos como aglomerados, revestimentos ecológicos, substratos, adsorventes, cimentos, etc.^{9,34}

2.2 Pirólise

2.2.1 Conceitos básicos

A pirólise é caracterizada pela degradação térmica do combustível sólido que pode ser realizada em ausência completa do agente oxidante ou em uma quantidade tal que a gaseificação não ocorra extensivamente. Quando o aquecimento se dá com taxas elevadas (superiores a $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$), diz-se que é uma pirólise rápida. Existem processos pirolíticos muito rápidos em que as taxas assumem valores de 500 a $1000^{\circ}\text{C s}^{-1}$, neste caso se caracterizam as pirólises rápidas (*flash pyrolysis*).³⁴

A pirólise rápida é um processo físico-químico no qual a biomassa é aquecida a altas temperaturas em torno de 700°C na presença de N_2 (gás de arraste). Na seqüência ocorre a condensação, dando lugar à formação de um resíduo sólido rico em carbono, de um material inorgânico inerte (carvão e cinzas) e de uma fração volátil composta de gases e vapores orgânicos condensáveis (bioóleo).^{15,16,19,35} Os

produtos condensáveis obtidos através deste processo têm uma qualidade superior em termos das suas características químicas.^{2,36}

O bio-óleo gerado a partir da queima a altas temperaturas da biomassa é composto por uma mistura complexa, viscosa, composta de uma porção solúvel e outra insolúvel em água, podendo ser separado por extração líquido-líquido, apresentando frações com diferentes polaridades e ligações químicas como: hidrocarbonetos saturados, olefinas, aromáticos leves, cetonas, fenóis, aldeídos e álcoois.³⁷⁻⁴³

Compostos de moléculas com elevado peso molecular causam elevada viscosidade ao bio-óleo, dificultando desta forma seu uso como combustível e como matéria-prima, por exemplo, para a formulação de resinas fenol-formaldeído. Entretanto, esta característica pode ser útil para outros fins, como por exemplo, para a obtenção de substâncias com atividade superficial (substâncias surfactantes). Diversas frações obtidas a partir dos bio-óleos leves da pirólise rápida de biomassa encontram muitas oportunidades imediatas de aplicação e, por isto, este processo de pirólise é considerado o mais avançado, importante e de maior atrativo comercial.⁴⁴⁻⁴⁵

Na **Figura 4** observa-se os produtos e subprodutos originados da decomposição de materiais lignocelulósicos mediante processos de tratamento térmico. O subproduto carvão (resíduo sólido) é gerado principalmente pela lignina e celulose, os fenóis originam-se também da lignina e o furfural provém da hemicelulose.

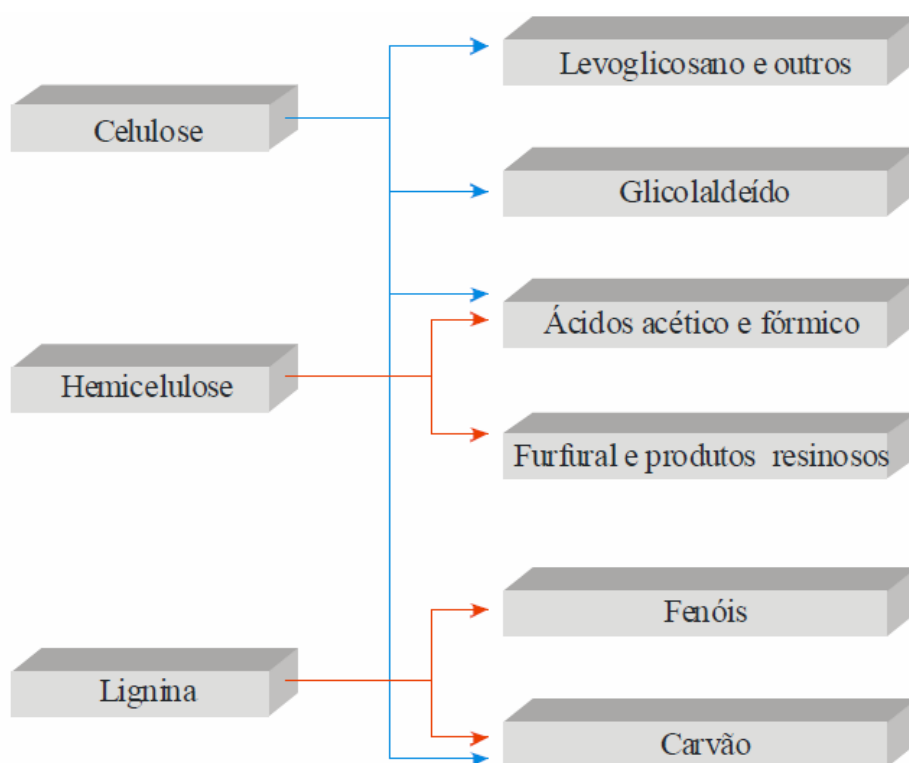


Figura 4: Principais componentes da biomassa lignocelulósica e suas transformações mediante tratamento térmico.

O atual objetivo nesta área de pirólise rápida de biomassa é a implementação das chamadas *bio-refinarias*, consideradas como complexos de produção integrada de energia de elevada qualidade termodinâmica e ambiental e de insumos químicos de grande demanda e valor agregado, tudo isto obtido a custos competitivos.^{1,10}

O gás obtido da pirólise é constituído por uma mistura de gases, alguns dos quais são combustíveis dentre os que se destacam o CO, H₂ e CH₄. Esta mistura pode ser levada em conta também como fonte potencial de gás de síntese e reutilizada na alimentação do processo de pirólise através da sua queima direta.^{1,46}

O resíduo sólido é representado pelo carvão (proveniente de pirólise da parte orgânica da biomassa) e as cinzas, originadas da queima da matéria mineral e sua conseqüente transformação em óxidos. Algumas biomassas, como a casca de arroz, por exemplo, apresentam elevado teor de minerais em relação a outras biomassas. No caso da casca de arroz, aproximadamente 20% da biomassa inicial, corresponde a minerais, principalmente sílica e aproximadamente 40% do resíduo sólido obtido da casca de arroz é formado por cinzas (resíduo inorgânico).^{10,47}

As conversões térmicas de materiais orgânicos (biomassa) são aquelas em que a biomassa sofre alterações na sua estrutura química, através do controle dos principais parâmetros do processo tais como: taxa de aquecimento, temperatura de operação do reator, tempo de residência das fases dentro do reator, tempo de aquecimento das partículas de biomassa e da pressão de operação, entre outras. Controlando-se estes parâmetros, é possível a condução do processo visando o maior rendimento gravimétrico da fase líquida (bio-óleo).^{13,14,48}

No processo de pirólise, a reação química mediante a qual o material de partida se transforma em produtos, ocorre no reator de pirólise. Sabe-se que as reações múltiplas durante uma mesma conversão do material de partida podem conduzir a proporções diferentes nos produtos da reação, segundo o tipo de reator e as condições de trabalho na qual ocorrem estas reações. Um fenômeno que caracteriza essas reações é a distribuição dos produtos, ou seja, a proporção específica que é obtida nos produtos da reação para uma dada conversão a biomassa.⁴⁸ O aspecto anterior, junto à questão do tamanho do reator, é um dos elementos necessários para estabelecer o tipo adequado de reator e as condições de operação, visando-se obter os produtos desejados, diminuindo a produção dos indesejáveis.^{1,50}

Os experimentos de pirólise rápida têm sido realizados, basicamente, por dois tipos de reatores:

Reator de leito fluidizado: Após a secagem, a biomassa, de granulometria controlada, é aquecida a altas temperaturas, na ausência de ar e as partículas são suspensas em fluxos de gases em turbulência (fluidizado). Os produtos são coletados sob resfriamento, a boa mistura conduz a eficiência de transferência de calor.^{1,10,47,51}

O primeiro reator (de leito fluidizado - pirólise rápida) de biomassa no Brasil foi desenvolvido pelos pesquisadores da UNICAMP nas instalações do Centro de Tecnologia Copersucar (CTC), em Piracicaba.²

Reator de leito fixo: O leito pode ser suportado por uma grelha, enquanto ocorre o aquecimento controlado do sistema. O gás de arraste atravessa o compartimento onde se encontra a biomassa, levando os produtos para fora do leito de reação, é um reator simples, mais adequado a pequenas unidades, inclui secagem, granulação, aquecimento e resfriamento. O fluxo de gás de arraste determina o tempo de permanência dos vapores na zona aquecida.^{31,37}

Também se pode ter o processo de pirólise a vácuo que se baseia na decomposição térmica da matéria orgânica sob pressões reduzidas. As macromoléculas produzidas pela decomposição são rapidamente retiradas do reator por meio de uma bomba de vácuo, e recuperadas depois por condensação na forma de óleos pirolíticos. Desta forma as reações secundárias de degradação, as quais acontecem sempre na pirólise a pressões atmosféricas, serão minimizadas. Por esta razão os produtos obtidos através deste processo têm uma qualidade superior em termos das suas características químicas.¹⁴

2.2.2 Aplicações da pirólise

As aplicações da pirólise variam não só nos diferentes patamares envolvendo as variáveis como temperatura, fluxo de N₂ e pressão, mas também com diferentes tipos de matérias-primas utilizadas.

No trabalho de Ji-lu *et. al.* (2002)³ as temperaturas de pirólise variaram de 420 a 540°C, em reatores de leito fluidizado, onde o melhor rendimento obtido em bioóleo a partir da matéria-prima casca de arroz foi de 56% em peso a uma temperatura de 465°C.

Jung *et. al.* (2008)⁶ realizaram a pirólise em um reator de leito fluidizado, com as matérias-primas palha de arroz e serragem de bambu. A temperatura de reação ideal para a produção de bio-óleo foi entre 440 e 500°C no caso da palha de arroz e 405-450°C no caso da serragem de bambu. Nos experimentos, os autores observaram que o material orgânico obtido não era puro, havendo a presença de água no bio-óleo, o teor de água na palha de arroz foi de 60% (m/m) e cerca de 40% (m/m) para a serragem de bambu. Para a palha de arroz a produção total de bio-óleo foi maximizada em 440-500°C com 68% (m/m) do produto. Em altas temperaturas de reação, a produção do bioóleo diminuiu e o rendimento em gás aumentou. Pirólise da serragem de bambu levou a uma maior produção de bioóleo a 400°C, com um valor máximo de 72% (m/m) do produto. Os principais compostos dos bioóleos foram fenóis, ácido acético, furfural, levoglucosano, guaiacol e guaiacol alquilado.

A pirólise da semente de romã foi realizada por Uçar *et. al.* (2009)⁴⁰ em temperaturas de 400, 500, 600 e 800°C em um reator de leito fixo. Os melhores

rendimentos de bioóleo foram obtidos entre 500°C e 600°C com 21,98 e 22,23% respectivamente. Os produtos gasosos da pirólise de sementes de romã eram compostos por CO₂ (gás majoritário), CH₄, CO, bem como os hidrocarbonetos de C₂ a C₇ e H₂S.

Os experimentos foram realizados em um reator tubular em diferentes pressões (10, 20, 30 e 40 psi) com fluxo constante de nitrogênio e taxa de aquecimento de 50°C.m⁻¹ até a temperatura de 500°C. Durante a pirólise, os produtos obtidos foram bioóleo, gás e resíduo sólido. O máximo rendimento de bioóleo foi de 37.6%, obtidos a alta pressão (40 psi). Os principais componentes encontrados no bioóleo foram: fenóis mono e di-substituídos como o eugenol e vanilina. Os produtos gasosos foram principalmente de CO, H₂, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₄H₁₀, e C₃H₈ apresentando um rendimento total de 30,4%. Esta pirólise resultou em um resíduo sólido 32% (m/m) com menores razões H/C (hidrogênio/carbono) e S/C (enxofre/carbono), indicando a maior pureza da matéria-prima (palha de trigo). O aumento da pressão durante a pirólise levou à formação de poros na superfície do resíduo sólido. Em trabalho posterior deste mesmo grupo, Mahinpey *et. al.* (2009)⁵² concluíram que, dentro da faixa de pressão estudada, 20 psi é a pressão ideal para a pirólise da palha de trigo em um reator tubular com relação a produtos (resíduo sólido, bio-óleo e gás).

2.3 Métodos analíticos usados na análise do bio-óleo

A caracterização e análise dos produtos da biomassa, em especial o bio-óleo, vem sendo uma área de grande importância para a pesquisa. Os dados sobre as propriedades físicas e químicas desses líquidos podem dar indicações importantes sobre os parâmetros do processo de pirólise e informações sobre qualidade, a toxicidade e a estabilidade do produto. Existem vários artigos disponíveis na caracterização dos líquidos de pirólise e todos concordam que não existe nenhuma norma para o bio-óleo, pois as propriedades do líquido são fortemente dependentes de matérias-primas e circunstâncias de produção. Várias técnicas têm sido testadas para superar problemas encontrados na caracterização dos derivados da biomassa.^{5-7,29,30,37}

Os métodos cromatográficos e os espectroscópicos são hoje em dia os principais instrumentos para a separação, caracterização e identificação de

moléculas orgânicas. Os principais métodos utilizados são: cromatografia gasosa, cromatografia líquida, espectroscopia no ultravioleta visível (UV-VIS) e no infravermelho (IR), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR) e espectrometria de massas (MS).⁵³⁻⁵⁴

Os métodos térmicos de análise também têm sido utilizados na investigação dos processos de pirólise da biomassa, especialmente a análise termogravimétrica (TGA), em combinação com diversas outras técnicas. A TGA mede a variação de massa em função da temperatura em uma atmosfera controlada, podendo definir a temperatura ideal para a queima total da amostra.⁵⁵⁻⁶⁰

Os avanços de técnicas analíticas instrumentais, unidas à simplicidade, precisão e rapidez da cromatografia gasosa, tornaram-na uma das técnicas mais difundidas para a análise química, quer seja na indústria, quer em laboratórios de investigação científica. Vários autores destacam a cromatografia gasosa como uma ferramenta analítica de extrema utilidade na separação de misturas complexas presentes na biomassa.^{3,5,29,37}

Na cromatografia gasosa os componentes da amostra são distribuídos entre duas fases, uma das quais permanece estacionária, enquanto a outra eluí entre os interstícios ou sobre a superfície da fase estacionária (líquida ou sólida). Após a amostra ser injetada, a mesma é aquecida e vaporizada e de acordo com suas propriedades e interações da fase estacionária, ocorre a retenção seletiva de seus constituintes, chegando à saída da coluna em tempos diferentes. Os componentes da amostra, já separados na coluna, entram no detector para serem individualmente detectados. O tipo de fonte mais comum em espectrometria de massas é a de impacto por elétrons, a qual emprega um filamento aquecido para gerar elétrons com energia suficiente para provocar ionização dos analitos de interesse mediante impacto destes elétrons ionizados, os íons formados são direcionados para o analisador, cuja função é separá-los de acordo com sua relação massa/carga.^{61,62}

2.4 Métodos analíticos usados na análise de produtos gasosos

Uma das técnicas de extração de compostos voláteis (ou gasosos) muito usadas na amostragem e análise qualitativa e quantitativa é a microextração em

fase sólida (SPME – do inglês *Solid Phase Microextraction*). SPME é uma técnica de extração e pré-concentração especialmente adequada para metodologias de análise química onde Cromatografia Gasosa (GC) ou Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) serão empregadas para a posterior separação, detecção, identificação e quantificação dos analitos presentes na amostra. Ela foi proposta no início dos anos 90 pelo pesquisador polonês naturalizado canadense Janusz Pawliszyn, professor da Universidade de Waterloo.⁶³

O dispositivo para SPME consiste em um pedaço de fibra de sílica fundida (similar a uma fibra ótica) com 10 mm ou 20 mm de comprimento e diâmetro de até cerca de 160 µm, recoberta com filmes de até 100 µm de espessura de sorventes poliméricos como PDMS (polidimetilsiloxano) e PA (poliacrilato), ou de dispersões de sólidos adsorventes como Carboxen (carvão ativo grafitizado) ou DVB (resina poliestireno-divinilbenzeno) em aglutinantes poliméricos. Essa fibra recoberta com sorvente é colada na ponta de um microtubo de aço inox adaptado a uma agulha, formando o conjunto de fibra para SPME. Para uso, o conjunto de fibra é montado em um aplicador similar a uma microsseringa convencional, também chamado de *holder*; A pressão no êmbolo do *holder* faz com que o microtubo com a fibra de sílica presa corra no interior da agulha, expondo a fibra coberta com sorvente.^{64,65}

A microextração em fase sólida é uma técnica simples de adsorção/dessorção, tratando-se de um processo de equilíbrio entre três fases. Elimina o uso de solventes ou de equipamentos para a concentração de compostos voláteis e não voláteis em amostras líquidas ou gasosas. A micro-extração é compatível com a separação e detecção de analitos por cromatografia gasosa, oportunizando resultados lineares. Pelo controle da polaridade e espessura de recobrimento da fibra, mantendo o tempo de amostragem e o ajuste de muitos outros parâmetros relativos à extração, pode-se aumentar em muito a qualidade dos resultados a baixas concentrações.^{63,66}

O processo da micro-extração em fase sólida pode ser efetivado por três maneiras distintas:

- Extração Direta: a fibra é mergulhada na solução contendo o analito e então é exposta para adsorvê-lo;
- *Headspace*: a fibra é exposta apenas na fase vapor em equilíbrio com a solução ou em amostras gasosas, e

- Proteção com membrana: a fibra é previamente protegida por uma membrana para que possa ser utilizada em amostras com mais impurezas.⁶⁷

O processo de SPME para amostras gasosas possui duas etapas: a **partição** dos analitos entre o recobrimento e a matriz da amostra, seguida pela **dessorção** do extrato concentrado, no instrumento analítico. Na primeira etapa (partição) a fibra com o recobrimento é exposta diretamente na amostra, havendo assim, a partição dos analitos entre a matriz da amostra e o recobrimento. A fibra recoberta com o polímero está colocada dentro da agulha de uma seringa, especialmente desenhada, que opera de modo semelhante a uma seringa convencional. A agulha da seringa tem como função proteger a fibra recoberta, quando esta é introduzida no injetor cromatográfico, sendo que uma mesma fibra pode ser utilizada até 100 injeções.⁶⁸

Os analitos que foram concentrados na superfície do recobrimento são posteriormente transferidos para o instrumento analítico, para a etapa de dessorção e de quantificação.

A SPME é uma técnica de preparação de amostras livre de solventes que permite diminuir o número de etapas da análise, integrando os primeiros passos com o processo analítico: amostragem, extração e concentração, e a conveniente introdução no instrumento analítico, onde a fibra, após a exposição, é inserida no injetor de um cromatógrafo a gás e os analitos são dessorvidos termicamente conforme **Figura 5**. O estabelecimento do equilíbrio na concentração do analito em SPME ocorre entre a amostra, a amostra gasosa e o recobrimento do material polimérico sobre a fibra de sílica fundida. As quantidades de analitos adsorvidos pela fibra dependem da espessura do recobrimento polimérico e da constante de partição do analito.⁶⁹

A técnica apresenta pontos positivos tais como simplicidade, baixo custo, versatilidade, precisão, seletividade e dispensa o uso de solvente. Além disto, a técnica permite a introdução do analito diretamente no injetor do cromatógrafo.⁷⁰

O transporte dos analitos da matriz para o recobrimento da fibra começa tão logo a fibra seja colocada em contato com a amostra. Tipicamente, a extração SPME é considerada completa quando for alcançada a distribuição de equilíbrio entre a amostra e o recobrimento da fibra. Na prática, isto significa que uma vez o

equilíbrio tenha sido alcançado (fibra saturada com os analítos), a quantidade de amostra extraída é constante dentro dos limites de erro experimental e é independente de um maior tempo de extração. Isto vale dizer que após o equilíbrio ser atingido, de nada adianta aumentar o tempo de adsorção (exposição) da fibra.^{64,71}

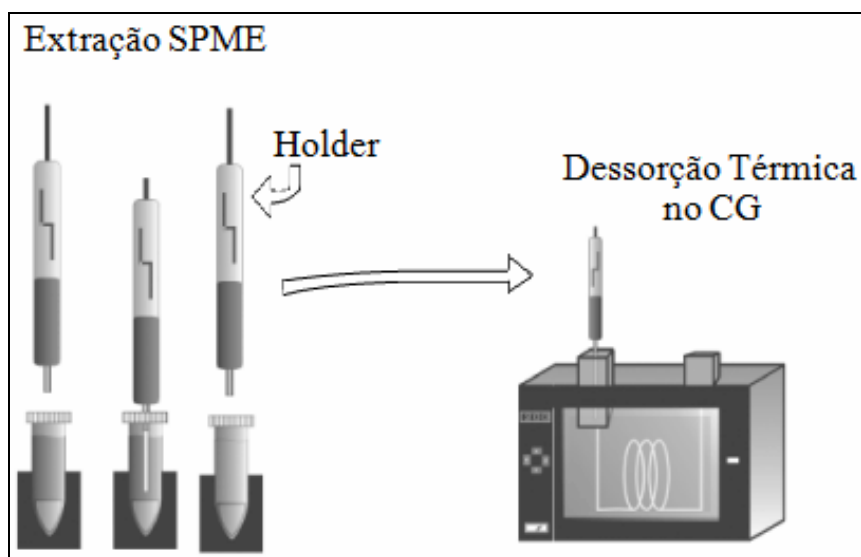


Figura 5: Esquema de Microextração em fase sólida e dessorção térmica no Cromatógrafo Gasoso.

PARTE EXPERIMENTAL

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Seleção e caracterização inicial da amostra

A casca de arroz utilizada para este estudo foi adquirida em Santa Maria pela empresa Itaimbé Agropecuária, localizada na BR 287, Km 244, nº 435. A umidade total da amostra foi determinada segundo método padrão de determinação de umidade pelo Ministério da Agricultura (1992)⁷².

Moeu-se a amostra para classificá-la quanto a sua granulometria em um moinho (Wiley Mill Model nº 2, Arthur H. Thomas, Philadelphia, USA), obtendo-se um comparativo para três diferentes tamanhos: amostra grossa (amostra em tamanho real sem ser moída, com granulometria aproximada de 3,00 mm), amostra média (amostra foi peneirada ficando com granulometria aproximada de 1,65 mm) e amostra fina (amostra moída com granulometria 0,83 mm). A massa foi confirmada em balança analítica (Shimadzu, AY 220), e a biomassa foi então, pirolisada em reator de leito fixo.

A amostra de casca de arroz foi analisada termogravimetricamente a fim de determinar as faixas de temperatura onde ocorrem perdas de massa, direcionando, assim, os experimentos de pirólise. A análise termogravimétrica da casca de arroz foi realizada em um equipamento (TA Instruments) modelo SDT Q600 V20.9 Build 20 operando com taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, da temperatura de 50 °C até aproximadamente 1000 °C, em um porta amostra de alumina, sob fluxo de nitrogênio gasoso de 100 mL.min⁻¹. A quantidade de amostra usada foi de 20,8190 mg.

3.2 Materiais

Os reagentes utilizados como, diclorometano, clorofórmio, metanol, etanol, clorofórmio deuterado, sulfato de sódio anidro, hidróxido de sódio e ácido clorídrico foram todos de grau analítico, das marcas Merck ou equivalente. O derivatizante utilizado MSTFA (metil silil tfluoracetamida) era de marca Sigma Aldrich. Os padrões utilizados foram adquiridos da Sigma Aldrich.

Os gases utilizados para as análises cromatográficas (H₂, N₂, He e Ar sintético com pureza superior a 99%) foram adquiridos da WHITE MARTINS.

3.3 Preparo das soluções de padrões

Preparo das soluções:

Inicialmente foram preparadas soluções estoque 1000 ppm de cada padrão. A partir destas soluções foi preparada uma solução de trabalho a 100 ppm, em diclorometano (DCM) bidestilado. A solução de bifenila também foi adicionada a 100 ppm em cada amostra de bio-óleo ou frações a serem analisadas. A **Tabela I** apresenta a relação de padrões usados neste trabalho.

Tabela I: Relação dos padrões usados nas análises dos produtos de pirólise da casca de arroz

Massa Molecular	Fórmula Química	Nome
116	C ₆ H ₁₂ O ₂	4-metil-4-hidroxi-pentan-2-ona
94	C ₆ H ₆ O	fenol
108	C ₇ H ₈ O	<i>m</i> -cresol
124	C ₇ H ₈ O ₂	guaiacol
124	C ₇ H ₈ O ₂	3-metoxifenol
154	C ₈ H ₁₀ O ₃	2,6-dimetoxifenol
164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	eugenol
172	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	ácido decanóico
149	C ₉ H ₁₁ NO	<i>p</i> -dimetilaminobenzaldeido
200	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	ácido dodecanóico
254	C ₁₈ H ₃₈	octadecano
282	C ₂₀ H ₄₂	eicosano
154	C ₁₂ H ₁₀	bifenila (padrão interno para GC)

3.4 Equipamento usado na pirólise

O forno tubular construído no Instituto de Física da UFRGS foi o principal equipamento a ser utilizado para a obtenção do bioóleo, carvão e gases a partir da casca de arroz e pode ser visualizado na **Figura 6**.

Trata-se de um forno especial para altas temperaturas Modelo Tubular: Diâmetro 40 mm; Comprimento 200 mm; Controlador de temperatura N-480 Novus;

Termopar tipo K; Relé do estado sólido; Potência 1,7 kW; Voltagem 220 V; Temperatura Máxima 1050°C; Carcaça em ferro com pintura epóxi, Revestimento térmico com massa refratária; Resistência de Kanthal. Trata-se de um forno de leito fixo, refratário, aquecido eletricamente por resistência a qual se encontra na parte interna do forno. O forno possui opção para trabalhar com dois controladores de temperatura, um no forno e outro dentro do reator.

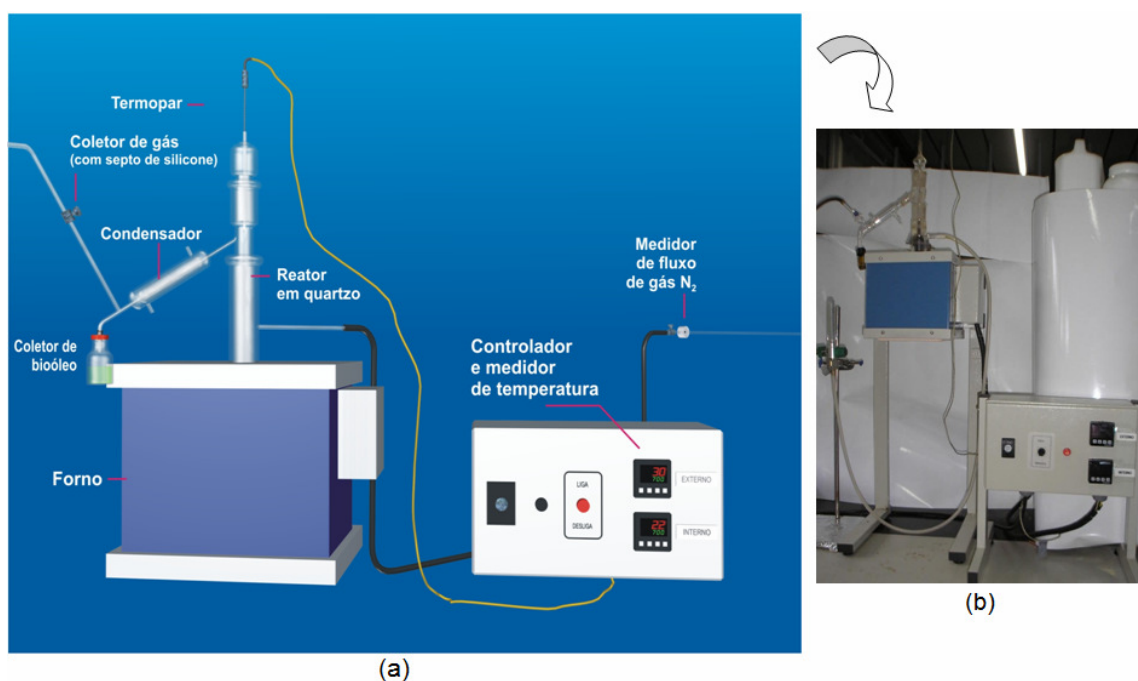


Figura 6: (a) Esquema completo do forno de pirólise rápida com reator em quartzo, (b) Foto do sistema de pirólise usado.

Forno e reator foram aperfeiçoados no decorrer dos experimentos, sendo que a utilização dos mesmos só foi possível após cinco tipos de adaptações feitas no reator e testadas, incluindo a adaptação de um condensador e a diminuição do tamanho de saída do reator de quartzo até o tubo coletor de bioóleo.

Usou-se um reator de quartzo constituído de 3 partes, conforme **Figura 7**, para resistir a altas temperaturas ($\pm 1200^{\circ}\text{C}$), e também construído na oficina de vidros da UFRGS.

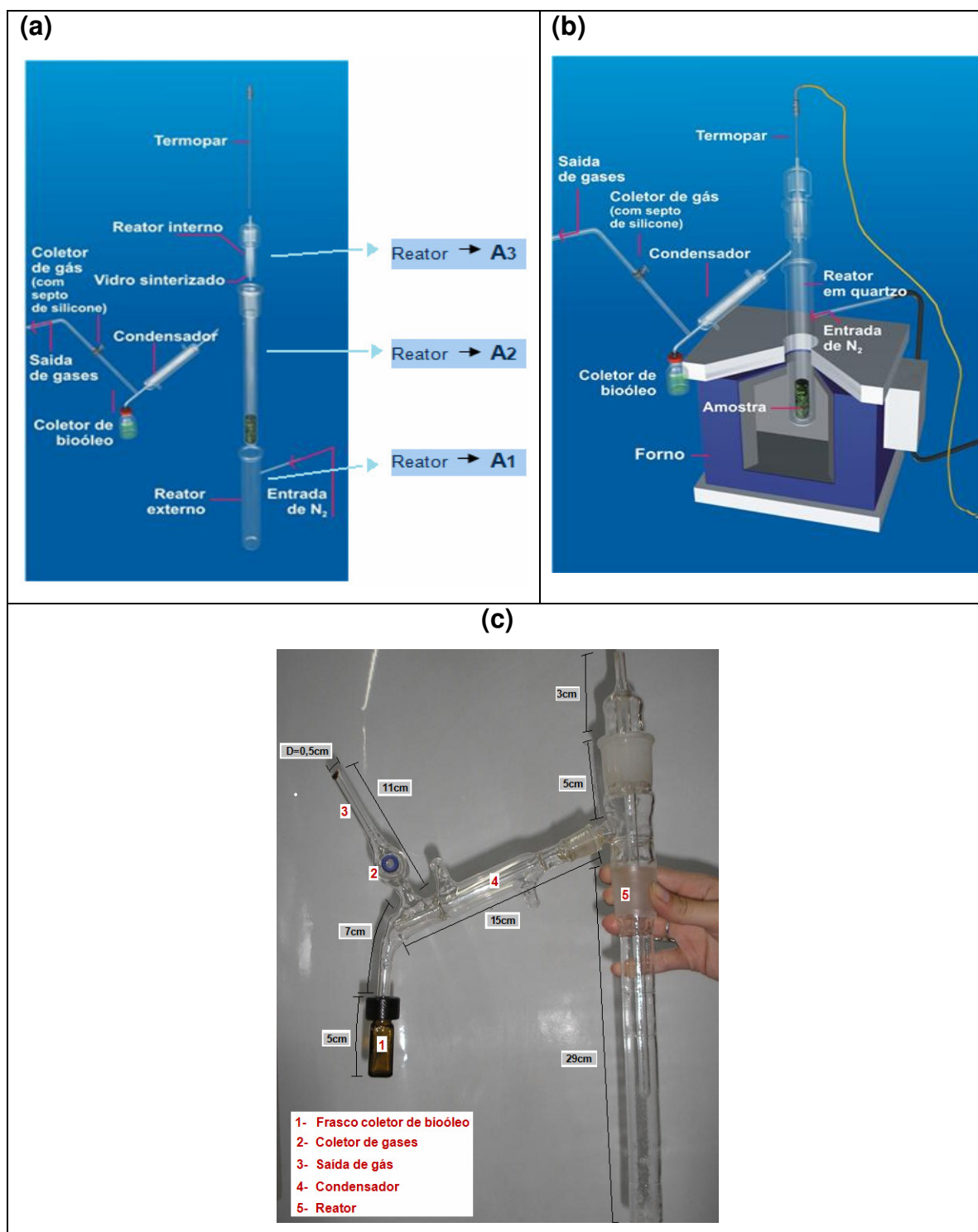


Figura 7: Reator de quartzo usado para a pirólise da casca de arroz. **(a)** Desenho discriminando as partes do reator, **(b)** Desenho do reator dentro do forno de pirólise e **(c)** Foto do reator com as dimensões do mesmo.

Todo o processo de pirólise foi desenvolvido no laboratório E-202 do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio grande do Sul, em escala de bancada,

só permitindo a alimentação em batelada, sendo seu uso limitado às condições do laboratório. O sistema comporta também um medidor de fluxo de N₂ gasoso, um termopar para medição interna da temperatura da amostra, uma saída de gás e um tubo coletor de bioóleo.

O procedimento para análise de obtenção de bioóleo em atmosfera inerte baseou-se em estudo realizado por W.T. Tsai *et al.* (2007)⁵ e Qiang L *et al.* (2008)⁷.

Após a realização de alguns experimentos, observou-se a necessidade de adaptação de um condensador para melhorar a coleta do bio-óleo. É importante mencionar que quando não se tinha o condensador, havia perda de bioóleo pela saída de gás, isso se deve ao fluxo de N₂ que teria que ser ajustado e ao bioóleo estar a uma temperatura mais alta, sendo então carregado pelo gás de arraste. Como grande parte de amostra ficava retida nas paredes do reator diminuiu-se o tamanho de saída do reator de quartzo até o tubo coletor de bioóleo para que houvesse maior rendimento da fração oleosa e menor perda de material por volatilização.

Procedimento de pirólise:

Para a pirólise, colocou-se uma massa definida (vide item 3.4) dentro do reator de quartzo (**Figura 7 - A2**) com uma tela de aço para reter a amostra no reator evitando sua saída pelos orifícios abertos para a passagem do fluxo de gás. Após o encaixe das três peças do reator de quartzo (**A1, A2 e A3 - Figura 7**) inseriu-se o mesmo dentro do forno refratário conforme **Figura 7**.

Após a amostra ser colocada dentro do reator, abre-se a válvula de fluxo de gás. O gás N₂ entra no reator (**A1**) com fluxo de 1 mL.min⁻¹, passando pelos orifícios no fundo da parte interna do reator (**A2**), ao mesmo tempo fixa-se as variáveis temperatura de pirólise e velocidade de aquecimento do forno no controlador e medidor de temperatura. Conforme a temperatura aumenta, a casca de arroz vai sendo pirolisada, seus vapores e o bio-óleo são carregados com a passagem do gás de arraste. Os mesmos passam por um condensador (T ≅ 10°C) ocorrendo a diminuição da temperatura do bio-óleo, fazendo com que este seja condensado e depositado no frasco coletor.

3.5 Otimização do processo de pirólise: planejamento experimental

Um planejamento experimental fatorial 2^3 foi estabelecido para avaliar a influência das variáveis do processo no rendimento e na composição química da amostra com objetivo de extrair o maior número de informações com o menor número de experimentos. Além dos 8 experimentos gerados neste planejamento, optou-se por testar a repetibilidade do processo repetindo três vezes um experimento com as variáveis em nível zero, ou seja, valores intermediários.

O processo foi desenvolvido em duas etapas. Na primeira foram escolhidas algumas variáveis: massa (m), granulometria (gr) e fluxo de gás (fl) e alguns parâmetros foram fixados (temperatura de pirólise (Tp), velocidade de aquecimento (v) e tempo final de espera na temperatura máxima (tf). Na segunda etapa usaram-se as condições otimizadas na primeira para trabalhar com variações naqueles parâmetros que ficaram fixados na primeira etapa. Estes parâmetros estão apresentados a seguir:

Para 1ª etapa:

Condições fixas:

Tp = 700 °C; tf: 10 min.; v = 60 °C.min⁻¹

Condições variáveis:

m = 3, 5 e 7g; fl = 1, 2 e 3 mL.min⁻¹; gr = fina, média e grossa

Para esta etapa o planejamento experimental está descrito na **Tabela II**:

Tabela II: Variáveis usadas no planejamento 2^3 para o experimento de pirólise de casca de arroz na 1ª etapa do trabalho

Experimento	m (g)	fl (mL.min ⁻¹)	gr
1	-1 (3g)	-1 (1 mL.min ⁻¹)	-1 (fina)
2	-1 (3g)	-1 (1 mL.min ⁻¹)	+1 (grossa)
3	-1 (3g)	+1 (3 mL.min ⁻¹)	-1 (fina)
4	-1 (3g)	+1 (3 mL.min ⁻¹)	+1 (grossa)
5	+1 (7g)	-1 (1 mL.min ⁻¹)	-1 (fina)
6	+1 (7g)	-1 (1 mL.min ⁻¹)	+1 (grossa)
7	+1 (7g)	+1 (3 mL.min ⁻¹)	-1 (fina)
8	+1 (7g)	+1 (3 mL.min ⁻¹)	+1 (grossa)
9	0 (5g)	0 (2 mL.min ⁻¹)	0 (média)
10	0 (5g)	0 (2 mL.min ⁻¹)	0 (média)
11	0 (5g)	0 (2 mL.min ⁻¹)	0 (média)

Para 2ª etapa:

Após a definição da melhor condição (melhor rendimento em massa de bioóleo) da 1ª etapa partiu-se para a 2ª etapa conforme planejamento experimental descrito na **Tabela III**, com as seguintes variáveis e seus valores:

$T_p = 500, 700 \text{ e } 900^\circ\text{C}$,

$t_f = 0, 5 \text{ e } 15 \text{ min}$;

$v = 20 \text{ e } 100 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Tabela III: Variáveis usadas no planejamento para o experimento de pirólise de casca de arroz na 2ª etapa do trabalho.

Experimento	v ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	T_p ($^\circ\text{C}$)	t_f (min)
1	20	900	0
2	20	900	5
3	20	900	15
4	100	900	0
5	100	900	5
6	100	900	15
7	20	700	0
8	20	700	5
9	20	700	15
10	100	700	0
11	100	700	5
12	100	700	15
13	20	500	0
14	20	500	5
15	20	500	15
16	100	500	0
17	100	500	5
18	100	500	15

3.6 Coleta dos produtos obtidos na pirólise de casca de arroz

3.6.1 Coleta do bio-óleo

Para a coleta do bioóleo, utilizou-se um frasco de vidro adaptado (coletor de bioóleo, **Figura 7c**), previamente pesado. O rendimento foi determinado pela

diferença de massa entre o frasco com o bio-óleo e o mesmo vazio. Ao final da pirólise acondicionou-se o tubo em geladeira, para não haver a perda de voláteis.

Depois de o reator esfriar, retirou-se o resíduo sílico-carbonoso (carvão + cinzas). Com o reator à temperatura ambiente pode-se perceber que parte do bio-óleo permaneceu retido em suas paredes, ocorrendo dessa forma a perda de amostra, indicando um erro experimental difícil de ser evitado. Uma das formas seria a determinação do peso do resíduo sólido, após a retirada de todo o bio-óleo, entretanto este procedimento também não evita perdas. É necessário considerar que a quantidade de gases produzidos não foi medida em nenhuma destas condições e, também, que a quantidade de água presente no bio-óleo fica mascarada. Desta forma, optou-se pela determinação do rendimento em massa (%) conforme a expressão abaixo, apesar de considerar todos os erros embutidos nesta medida:

$$\text{Rendimento em bio-óleo (\%)} = (\text{massa de bio-óleo} \times 100) / \text{massa de amostra}$$

3.6.2 Coleta do gás

A coleta do gás produzido foi realizada via SPME conforme o desenho esquematizado na **Figura 8**. Usou-se uma fibra de PDMS⁶⁹ (polidimetilssiloxano - SUPELCO) com 100 µm de espessura de fase e outra de PA (poliacrilato - SUPELCO) com 30 µm. A fibra da SPME fica presa a um êmbolo, dentro de uma agulha protetora, que é presa num cabo que se parece com uma micro seringa. O êmbolo dentro do cabo move a fibra de SPME para dentro e para fora da agulha protetora para extração de compostos orgânicos da amostra. Os compostos orgânicos são adsorvidos sobre o recobrimento líquido da fibra durante um tempo predeterminado. A fibra da SPME é retraída para dentro da agulha protetora que é inserida no injetor aquecido do cromatógrafo gasoso. Os compostos orgânicos são, em seguida, transferidos termicamente para a coluna cromatográfica para separação e análise. Posteriormente, a fibra da SPME é novamente retraída para dentro da agulha e retirada do injetor para análise da amostra subsequente. Para este trabalho estabeleceu-se um tempo de 5 minutos para a coleta, que corresponde ao período em que ocorre a formação de gases durante a pirólise. A dessorção foi realizada

diretamente no injetor do Cromatógrafo, a 280°C, durante toda a corrida cromatográfica. As fibras foram primeiramente condicionadas no cromatógrafo gasoso, por 5 horas a 280°C, nas mesmas condições da análise dos gases, tendo sido feito um branco (dessorção da fibra sem ter entrado em contato com a amostra) que não apresentou nenhum composto extraído, identificando que as mesmas estavam isentas de alguma contaminação.

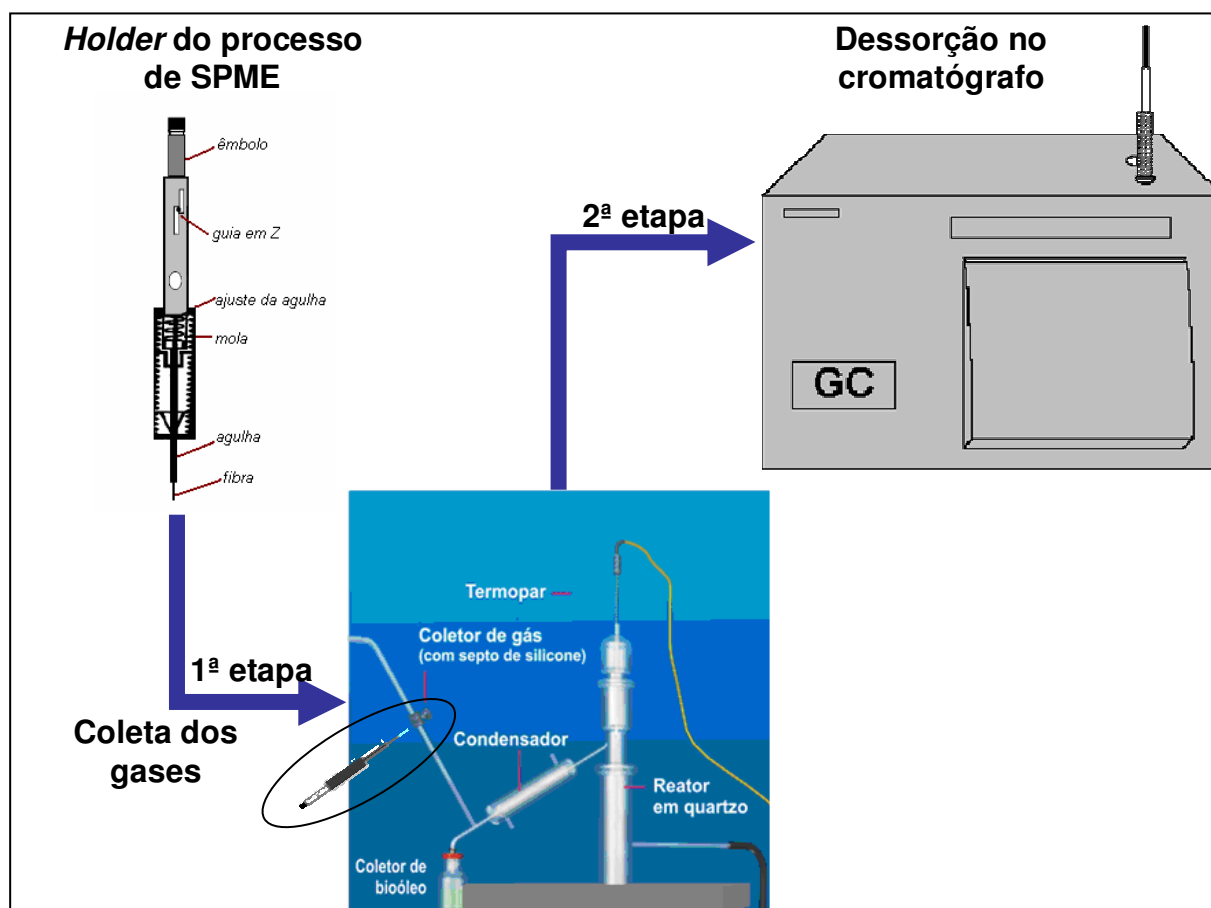


Figura 8: Esquema para a coleta e análise cromatográfica dos gases obtidos no processo de pirólise da casca de arroz.

3.7 Caracterização dos produtos da pirólise da casca de arroz

A **Figura 9** apresenta o organograma das análises realizadas. O bio-óleo foi analisado, após extração líquido/líquido (para retirar a água produzida durante a pirólise), por: espectroscopia no Infravermelho (FTIR), espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H NMR) e cromatografia gasosa capilar acoplada à espectrometria de massas (GC/MS). Posteriormente, o bio-óleo foi fracionado para obter as diferentes frações de ácidos, fenóis, bases e neutros. O

esquema usado para este fracionamento pode ser visualizado na **Figura 10**. O resíduo sílico-carbonoso (carvão + cinzas) foi analisado por espectroscopia no Infravermelho (IR) e por microscopia eletrônica de varredura (SEM). Os gases foram coletados por SPME (**Figura 8**) usando dois tipos de fibras (PA e PDMS) e analisados por GC/MS.

Após verificar no planejamento experimental qual a condição de maior quantidade de rendimento de amostra, realizou-se uma triplicata da melhor condição da pirólise e este bio-óleo foi usado para todas as análises posteriores.

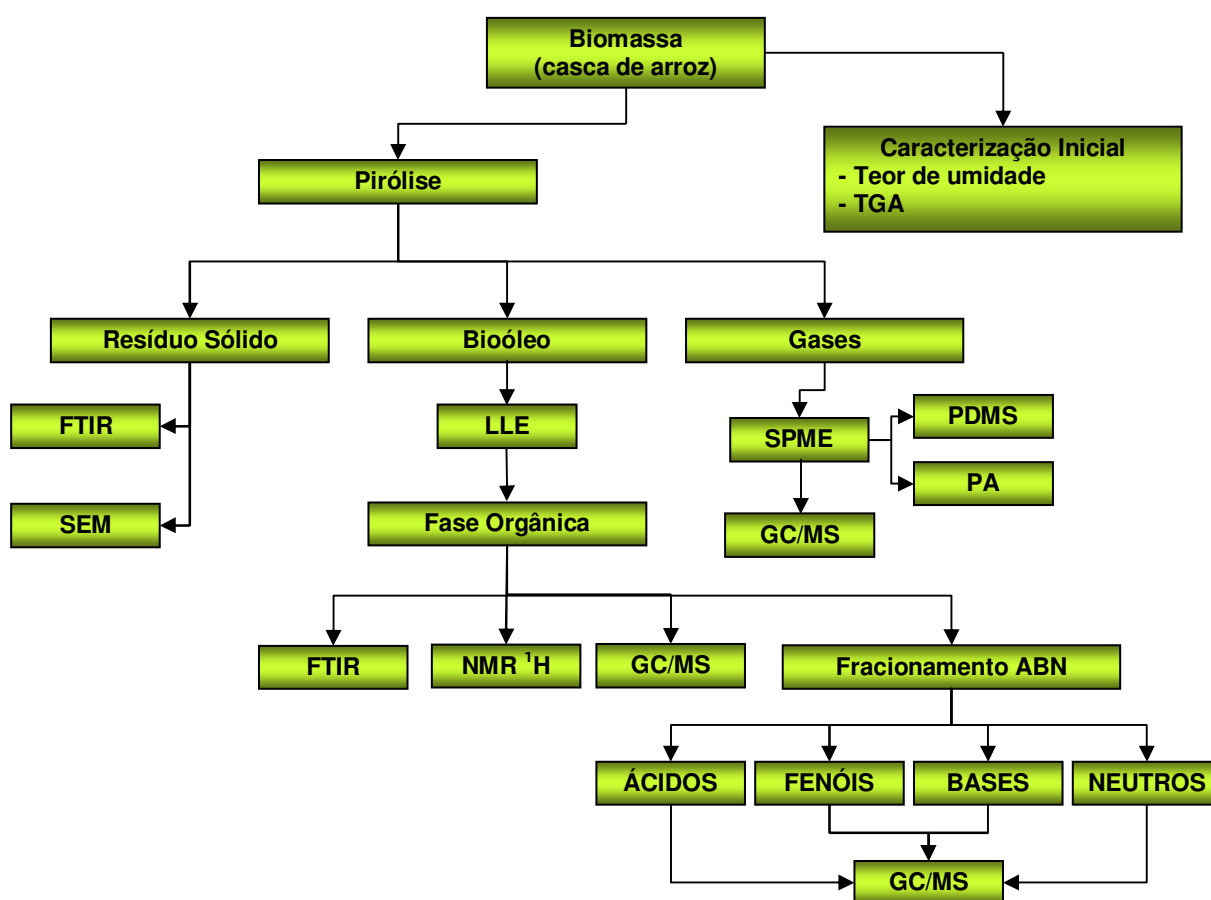


Figura 9: Organograma geral das análises realizadas para caracterização dos produtos obtidos da pirólise

Extração Líquido Líquido inicial:

Para a extração líquido-líquido fez-se a lavagem do bio-óleo, em funil de decantação de 10 mL, utilizando-se 4 mL de diclorometano e repetindo-se por 4 vezes esta extração, descartando-se a fase aquosa. As fases com diclorometano foram misturadas e foram adicionadas cerca de 4 g de sulfato de sódio anidro

(previamente ativado em forno por 12h a 200°C), retirando-se assim qualquer vestígio de água. Filtrou-se a amostra, coletando-se em becker, e deixou-se evaporar o solvente até concentrar a amostra, para posteriores análises.

Fracionamento Ácidos-Fenóis-Bases-Neutros:

Com o objetivo de se obter as diferentes frações de ácidos/fenóis/bases e neutros, o bio-óleo obtido após a extração líquido/líquido foi submetido a um fracionamento usando soluções aquosas de hidróxido de sódio e ácido clorídrico, 1 mol L⁻¹, e diclorometano (DCM), conforme **Figura 10**.

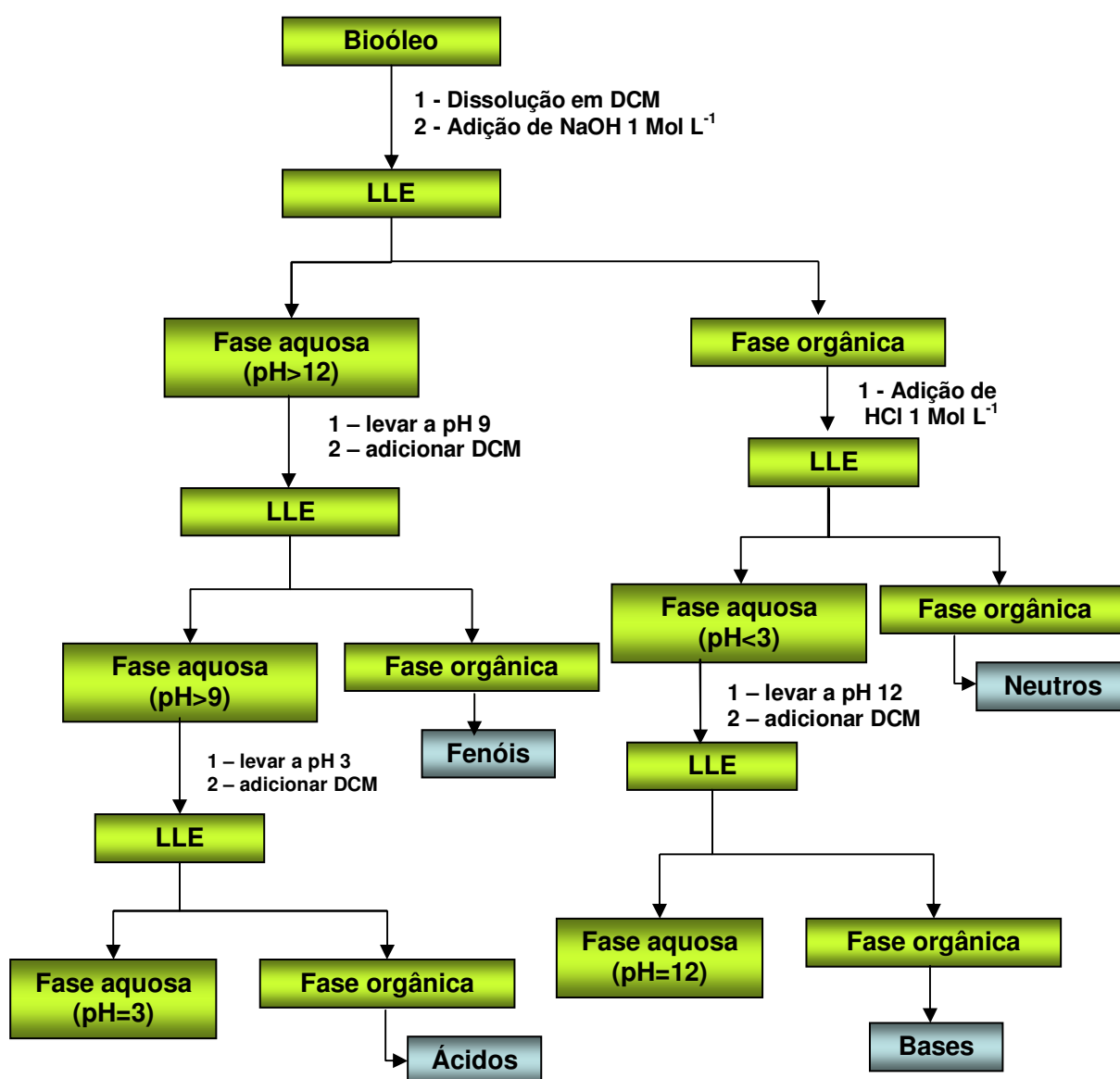


Figura 10: Organograma usado para o fracionamento do bio-óleo em ácidos, fenóis, bases e neutros e caracterização das frações.

Neste procedimento, os fenóis são separados em pH \cong 9, os ácidos em pH \cong 3, as bases em pH \cong 12 e os neutros em pH = 7. As frações separadas foram secas com sulfato de sódio anidro e concentradas a 1 mL para posterior análise.

3.7.1 Análise por espectroscopia na região do infravermelho (IR).

Os espectros no IR foram obtidos em pastilhas de KBr (Merck). O intervalo de varredura variou de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . Para a análise utilizou-se o equipamento VARIAN 640-IR. Foram realizadas análises por IR da casca de arroz, do bio-óleo e do resíduo sílico-carbonoso (carvão+cinzas).

3.7.2 Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (NMR) do bio-óleo.

Para obtenção do espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H , do bio-óleo, usou-se um equipamento Varian 300 MHz. Os espectros foram obtidos a 200 MHz, o solvente utilizado para análise foi o clorofórmio deuterado (CDCl_3). Em um tubo de RMN pesou-se 100 mg do bio-óleo e adicionou-se 3 g de clorofórmio deuterado.

3.7.3 Derivatização do bio-óleo

Realizou-se essa técnica de derivatização com objetivo de transformar um composto químico em outro menos polar para realizar uma análise mais rápida e evitar a retenção irreversível do composto na coluna cromatográfica. O novo composto formado geralmente apresenta vantagens ao composto de partida como: mais fácil de ser extraído ou analisado, pode ser medido com maior sensibilidade ou exatidão, é facilmente separado de interferentes. Os silylantes são reagentes muito utilizados para derivatizar compostos polares como é o caso dos grupos ácidos e fenólicos. A combinação do MSTFA com TMS (metil silil trifluoracetamida com trimetil silano) resulta em um produto versátil, que reage com uma grande quantidade de compostos orgânicos substituindo o hidrogênio ativo pelo grupo trimetilsil (- $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).⁶²

Como se esperava a presença de substâncias ácidas decidiu-se pela derivatização da amostra antes de realizar a análise cromatográfica da mesma. Pesou-se em um frasco de vidro de 1,5 mL, 100 mg do bio-óleo. Adicionou-se 500 µL do solvente diclorometano (DCM) e 10 µL do derivatizante MSTFA/TMS, homogeneizou-se e deixou-se em banho de areia a 70°C por 30 min, após evaporou-se a amostra com N₂ para concentrá-la e acrescentou-se 1000 µL de DCM e separou-se para posterior análise cromatográfica.

3.7.4 Cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas (GC/MS)

A análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS) dos padrões, do bio-óleo, das suas frações e dos produtos gasosos adsorvidos nas fibras (PDMS e PA) foi realizada em um equipamento Shimadzu QP-5050A, utilizando-se uma coluna DB 5 com 0,25 mm de diâmetro interno, 0,25 µm de espessura de fase estacionária e 30 m de comprimento. As condições cromatográficas utilizadas foram: temperatura do injetor 280°C; temperatura da interface 280°C; temperatura inicial de 40°C por 2 minutos e taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹ até 280°C, ficando nesta temperatura por 10 minutos. O modo de ionização usado foi de impacto eletrônico com 70 eV. Usou-se injeção de 1 µL no modo *split* de 1:10, para os padrões e bio-óleo (para fins de comparação) e modo *splitless* para as amostras obtidas por SPME. A fibra foi mantida no injetor durante toda a corrida cromatográfica.

3.7.5 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) do resíduo sílico-carbonoso (carvão+cinzas)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi realizada em equipamento modelo JSM 5800 10 KV com 1000 vezes de magnitude para observar através da sua imagem a morfologia da amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização inicial da amostra

O teor de umidade da amostra de casca de arroz foi de $0,16 \pm 0,01\%$ de água, sendo que o valor máximo de umidade permitido pelo Ministério da Agricultura é de 0,5%. Devido à baixa umidade, para a prática utilizaram-se as amostras em temperatura ambiente 25°C , armazenadas em frasco de vidro âmbar. A **Figura 11** apresenta o espectro de Infravermelho da amostra de casca de arroz.

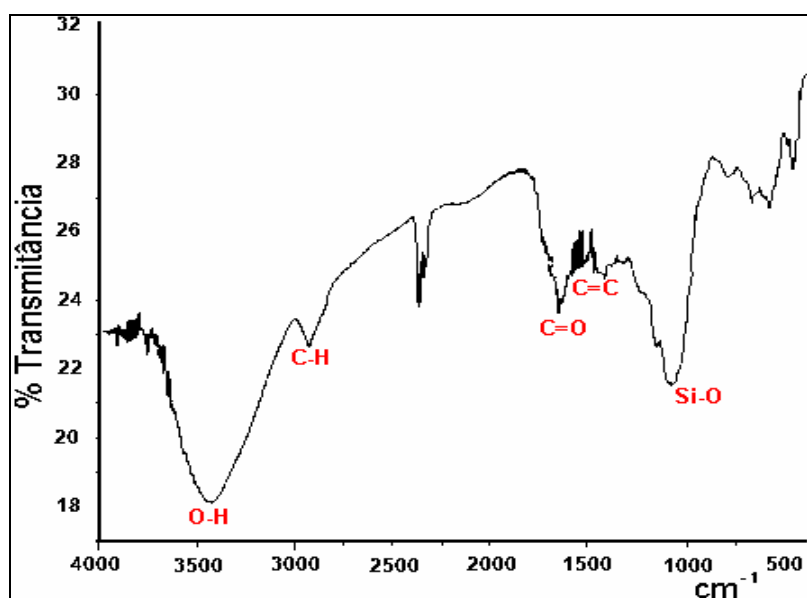


Figura 11: Espectro de Infravermelho (FTIR) da amostra de casca de arroz.

A partir da literatura^{30,73-75} sobre absorção no Infravermelho de biomassa de origem vegetal¹⁰, pode-se propor a **Tabela IV** com as principais absorções encontradas nestes materiais.

Usando esta tabela foi possível identificar a faixa de absorção de cada grupo funcional presente na casca de arroz, onde se apresentam bandas de absorção correspondentes às ligações: hidrogênio-oxigênio, carbono-oxigênio, carbono-carbono, carbono-hidrogênio e silício-oxigênio.

A banda larga em 3400 cm^{-1} corresponde ao estiramento O-H das funções químicas de fenóis, alcoóis e água. Entre 3000 e 2800 cm^{-1} identifica-se banda

correspondente a estiramento C-H do carbono sp^3 dos compostos alifáticos dos grupos alcanos e alcenos, no comprimento de onda $\approx 2300\text{ cm}^{-1}$ tem-se a presença do gás CO_2 , em 1700 cm^{-1} caracteriza-se as ligações C=O das funções cetonas e aldeídos, em 1500 e 1600 cm^{-1} correspondentes aos alcenos do anel aromático. Entre 830 e 1050 cm^{-1} indica a banda que pode ser referente ao resíduo sílico-carbonoso.

Tabela IV. Relação de funções químicas identificadas preliminarmente em espectros de FTIR em biomassa vegetal.

Número de onda (cm^{-1})	Funções químicas	Número de onda (cm^{-1})	Funções químicas
3500 - 3300	Fenóis, água e álcoois	1500 - 1600	Alcenos do anel aromático
3000 - 2800	Alcanos e Alcenos	1150 - 1360	Grupos metoxila
1700 - 1750	Cetonas, ácidos, aldeídos e ésteres	830 - 1050	Si-O

No termograma (TGA) apresentado na **Figura 12**, pode se observar a perda de massa relativa à degradação térmica da casca de arroz (curva em verde) e a derivada desta (curva em azul).

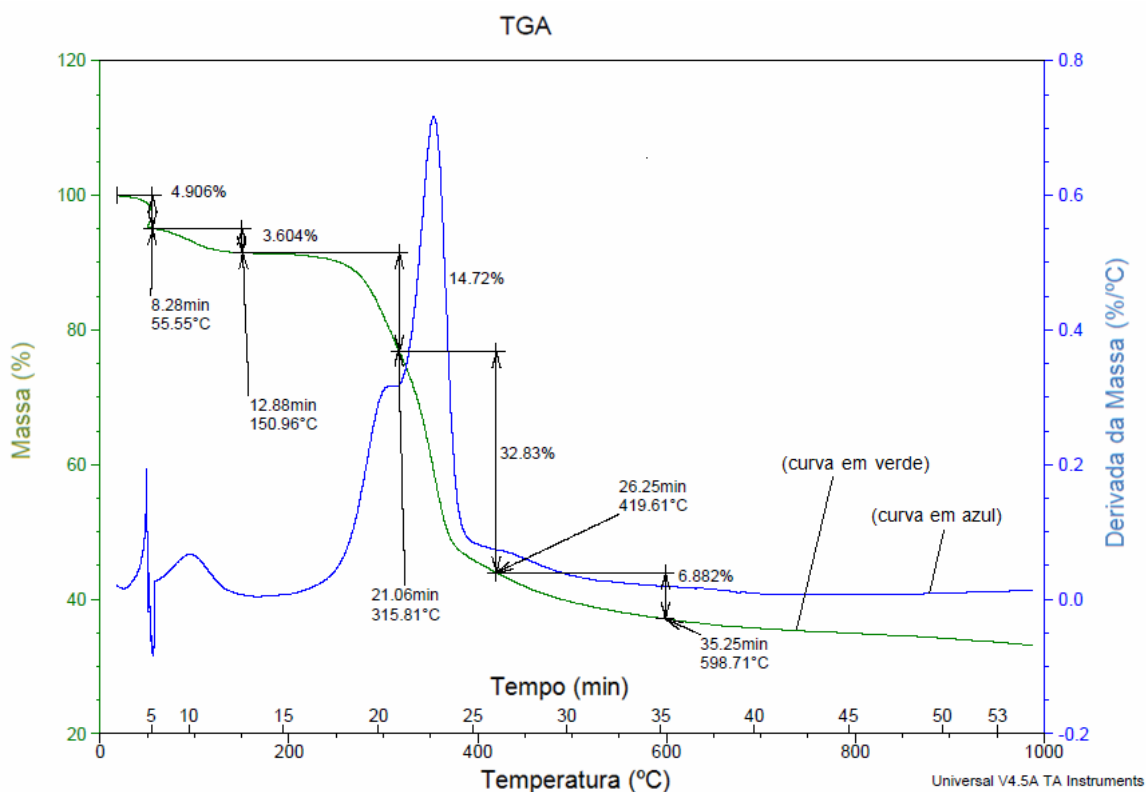


Figura 12. Curva termogravimétrica da casca de arroz com as regiões de perda de massa registradas.

Neste termograma, a perda brusca de zero a 50°C ocorreu devido a não existência de uma taxa de aquecimento, ou seja, a derivada da temperatura só funciona com uma taxa de aquecimento presente, para tanto, justifica-se a inversão da derivada como sendo a temperatura de estabilização do equipamento. A perda de massa inicial em torno de 100°C se deve à evaporação de água e a segunda perda de massa entre 150 e 500°C é devida à degradação de celulose, hemicelulose e lignina, de acordo com o trabalho de Rocha *et al.* (2004)⁷⁶. Com isso, a queima total da biomassa pode ser efetuada em temperaturas inferiores a 700°C.

Na curva azul tem-se a curva de DTG (derivada) para casca de arroz sendo que o pico presente a temperaturas menores que 100°C no tempo de 10,05 min é referente à evaporação de água. A **Tabela V** apresenta as principais perdas de massa registradas na **Figura 12**.

Para efeito de comparação, pode-se usar a curva apresentada na **Figura 13**, retirada da referência de Rout *et al.* (2009)⁷⁷. Nesta Figura observam-se as curvas de TGA da celulose e da lignina e pode-se considerar que a casca de arroz é muito mais rica em celulose do que lignina devido ao formato e às temperaturas envolvidas em sua decomposição térmica.

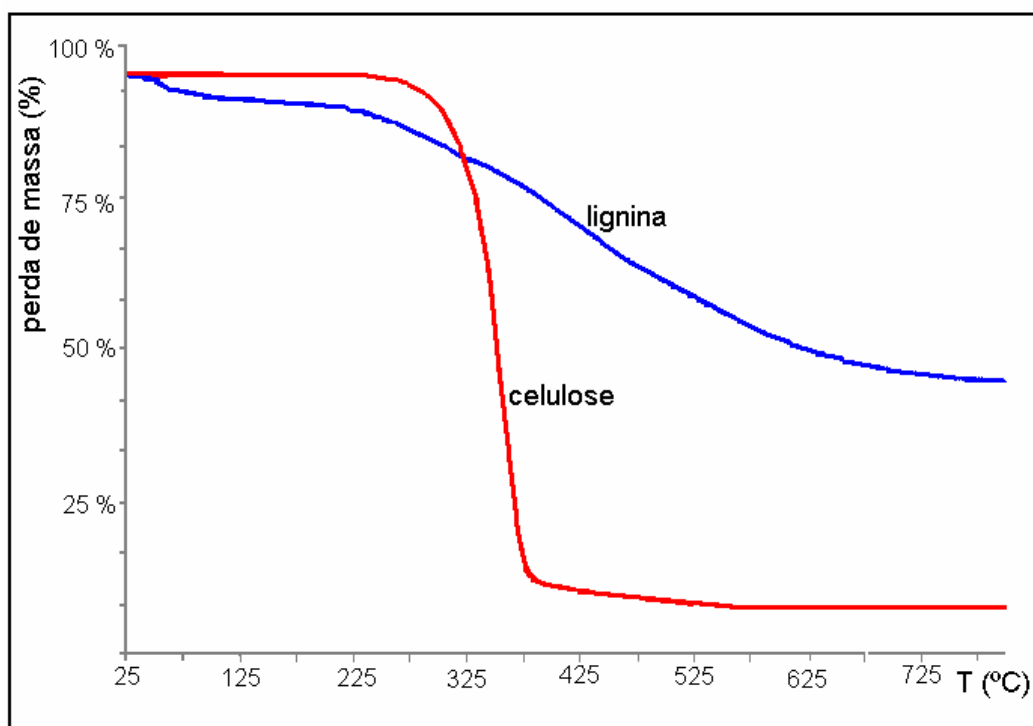


Figura 13. Curva termogravimétrica da lignina e da celulose, conforme Rout *et al.* (2009)⁷⁷.

Tabela V: Perdas de massa verificadas no experimento de TGA com a casca de arroz

	Ti (°C)	Tf (°C)	Perda massa (%)	Significado da perda
1º estágio	0	55,55	4,91	CO ₂ e água
2º estágio	55,55	150,96	3,60	Água
3º estágio	150,96	315,81	14,72	orgânicos voláteis
4º estágio	315,81	419,61	32,83	orgânicos semi-voláteis
5º estágio	419,61	598,71	6,88	orgânicos fixos
			37,06	cinza residual (sílica)
				massa residual (%)

Percebeu-se pela análise desta **Tabela V** e da **Figura 12** que uma parte pequena do material orgânico é formada por substâncias mais voláteis (14,72%) enquanto a maior parte é constituída de compostos orgânicos semi-voláteis (32,83%) e não voláteis (6,88%) de acordo com os resultados encontrados por Marconcini *et. al.* (2007)⁷⁸ e Lv, D *et. al.* (2009)⁷⁹. Este tipo de análise é bastante empregada para substituir a tradicional análise imediata de carvões minerais que classifica as perdas como matéria volátil e carbono fixo, conforme os experiemntos de Crnkovic *et. al.* (2004)⁸⁰. A partir destes dados, pode-se supor um rendimento de cerca de 40% em bio-óleo em um sistema otimizado de pirólise.

4.2 Pirólise da casca de arroz

4.2.1 Avaliação dos parâmetros utilizados no planejamento experimental da pirólise de casca de arroz na 1ª etapa

Na avaliação dos parâmetros testados na primeira etapa dos trabalhos, objetivou-se a obtenção de maior rendimento em bioóleo. Para tanto, a influência da temperatura, taxa de aquecimento, tempo de permanência da biomassa, granulometria da amostra, fluxo de gás de arraste também interferem no rendimento. Conforme já foi considerado na parte experimental, os rendimentos foram

determinados apenas em relação ao bio-óleo, sabendo-se que esta decisão implica em deixar de considerar a quantidade de água e de voláteis formados no processo. Como toda a análise foi considerada de forma relativa, os resultados são comparáveis.

A **Tabela VI** apresenta os resultados de rendimento em massa (m/m %) para a obtenção de bio-óleo em cada experimento realizado na 1ª etapa do planejamento experimental enquanto a **Tabela VII** apresenta os resultados para a etapa 2. As condições experimentais podem ser vistas nas **Tabelas II e III** da parte experimental deste trabalho.

Observa-se que o maior rendimento de amostra obtido foi no experimento 5, fato atribuído a alguns parâmetros do processo como:

Tabela VI: Resultados obtidos no planejamento experimental 2³ aplicado na pirólise de casca de arroz durante a 1ª etapa deste trabalho.

Experimento	Massa final de bioóleo (g)	Rendimento em bioóleo (m/m %)	Massa final de carvão (g)	Rendimento em resíduo sólido (m/m %)
1	0,4483	14,9	0,9705	32,4
2	0,5206	17,4	1,1052	36,8
3	0,2804	9,3	0,9496	31,7
4	0,2959	9,9	1,0552	35,2
5	1,9551	28,0	2,4464	34,9
6	1,5646	22,4	2,5791	36,8
7	1,2463	17,8	2,1755	31,1
8	1,1082	15,8	2,8345	40,5
9	0,8592	17,2	1,8880	37,8
10	0,8069	16,1	1,9155	38,3
11	0,8131	16,3	1,8208	36,4

Fluxo de N₂: quanto maior o fluxo de N₂, menor é o rendimento em bioóleo, pois parte da amostra é carregada para as mangueiras externas do reator, devido à alta velocidade do fluxo, não possibilitando a condensação dos vapores e conseqüente perda de amostra. A vazão do gás de arraste determina o tempo de permanência dos vapores da pirólise dentro do reator.

Granulometria da amostra: a casca inteira diminui o rendimento de bioóleo, devido à dificuldade de transferência de calor, e menor superfície de contato, apresentando maior espaço vazio entre as partículas. Em partículas menores a transferência de calor é mais eficiente (uniforme), pois apresenta maior área superficial.

Desta forma foram fixadas para a 2ª etapa as seguintes condições: massa de casca de arroz = 7 g; fluxo de N₂ = 1 mL/min e granulometria: 0,833 mm (finamente dividida), que correspondem ao experimento 5, assinalado em negrito na **Tabela VI**. A **Tabela VII** apresenta os resultados obtidos para as condições descritas na **Tabela III** para a segunda etapa deste trabalho.

Tabela VII: Resultados obtidos no planejamento experimental aplicado na pirólise de casca de arroz durante a 2ª etapa deste trabalho, usando a melhor condição obtida na 1ª etapa.

Experimento	Massa final de Bioóleo (g)	Rendimento em bioóleo (m/m%)	Massa final de carvão (g)	Rendimento em resíduo (m/m%)
1	1,8546	26,5	2,4561	35,1
2	1,7965	25,7	2,4210	34,6
3	1,8014	25,7	2,4073	34,4
4	1,8203	26,0	2,3259	33,2
5	1,8562	26,5	2,3054	32,9
6	1,8216	26,0	2,3225	33,2
7	1,7299	24,7	2,4805	35,4
8	1,7401	24,9	2,4543	35,1
9	1,8607	26,6	2,4699	35,3
10	1,8256	26,1	2,3865	34,1
11	1,9139	27,3	2,3541	33,6
12	1,7917	25,6	2,3898	34,1
13	1,4777	21,1	2,6834	38,3
14	1,6266	23,2	2,6922	38,5
15	1,8653	26,7	2,6545	37,9
16	1,7376	24,8	2,6694	38,1
17	1,7260	24,7	2,6216	37,5
18	1,7437	24,9	2,6414	37,7

Como se pode observar nesta **Tabela**, a variação em rendimento de bio-óleo não foi tão significativa nas condições estabelecidas, sendo assim o experimento 11 ($v = 100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $T_p = 700^\circ\text{C}$ e $t_f = 5 \text{ min}$), cujos resultados estão assinalado em negrito na **Tabela VII**, foi selecionado como apresentando com as melhores condições de análise, devido ao maior rendimento em bio-óleo.

4.2.2 Fração aquosa da pirólise da casca de arroz

A determinação do teor de água e também a purificação do bio-óleo para as análises posteriores foi realizada por extração líquido/líquido do bio-óleo, com diclorometano. A quantidade de água encontrada nos procedimentos de pirólise foi de $89,5 \pm 4,3\%$ para ensaios realizados em triplicata. Este valor corresponde à umidade presente no bio-óleo obtido a partir do experimento 11 com melhor resultado conforme o planejamento experimental adotado.

4.2.3 Análise por ^1H NMR do bio-óleo obtido na pirólise

Através da análise por ^1H NMR, procurou-se identificar hidrogênios alifáticos e aromáticos. A identificação foi baseada em Silverstein *et. al.* (2006)⁷³.

O espectro da **Figura 14** apresenta o resultado para a amostra bruta, ou seja, antes da retirada da água e mostra uma banda larga do próton substituído do oxigênio, ou seja, provavelmente de uma oxidrila (OH), mascarando uma possível caracterização da amostra.

A **Figura 15** apresenta o espectro de ^1H NMR do bio-óleo após a extração líquido/líquido, sendo que se encontram assinalados os tipos de hidrogênios encontrados e suas posições no espectro. Nesta **Figura** são apresentados os sinais dos hidrogênios já identificados com seus respectivos deslocamentos químicos.

Através deste espectro se pode inferir uma análise preliminar, da possível presença de fenóis, aldeídos, álcoois, alcenos, alcanos e hidrocarbonetos aromáticos na amostra de bio-óleo obtido por pirólise da casca de arroz.

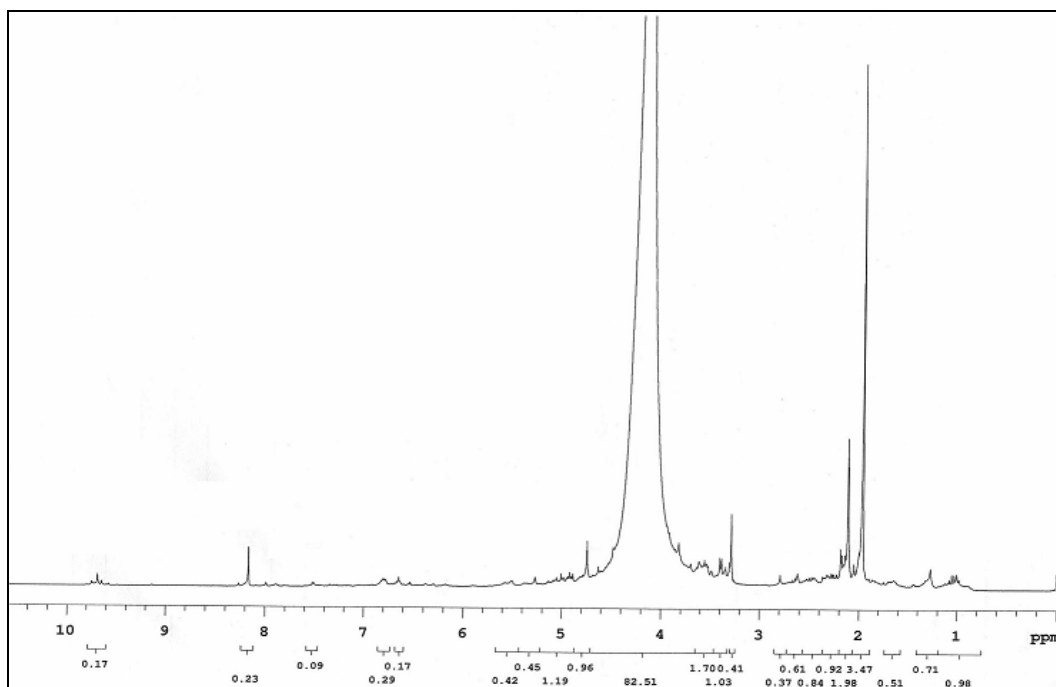


Figura 14: Espectro de ^1H NMR do bio-óleo antes da extração líquido/líquido.

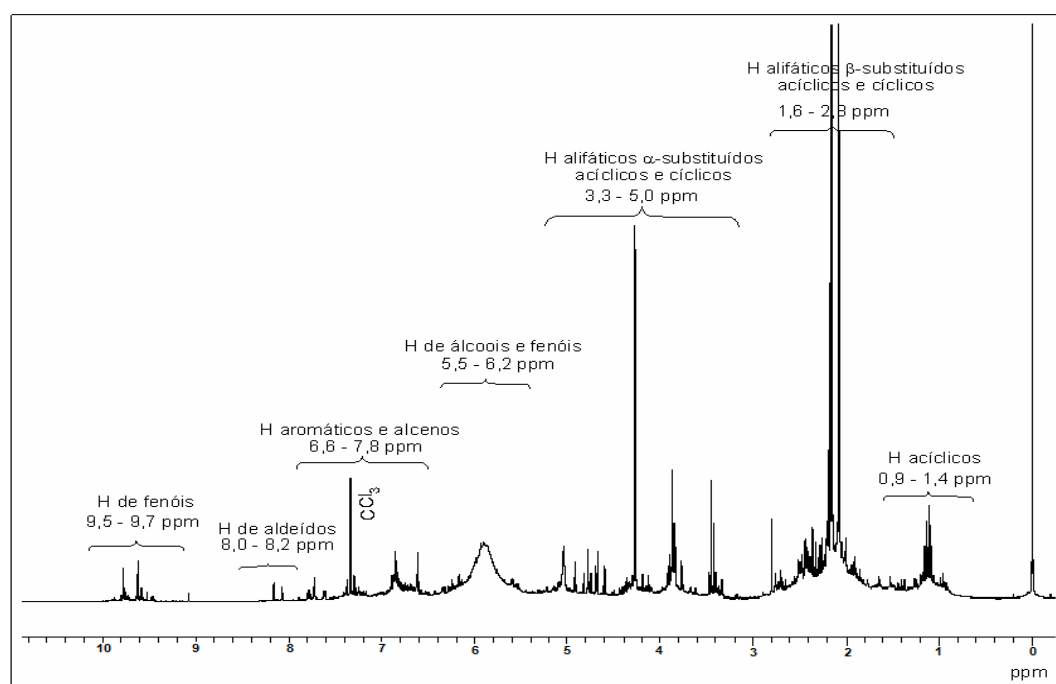


Figura 15. Espectro de ^1H NMR do bio-óleo após a extração líquido/líquido

4.2.4 Análise por FTIR do bio-óleo, da casca de arroz e do resíduo sílico-carbonoso

A **Figura 16** apresenta o espectro de Infravermelho (FTIR) do bio-óleo após a extração da água, e do resíduo sólido.

A **Tabela VIII**, obtida a partir do trabalho de Diniz *et. al.* (2005)¹⁰ permitiu identificar conforme a faixa de absorbância os grupos funcionais presentes no bio-óleo, casca de arroz e resíduo sílico-carbonoso, que apresentam bandas de absorção correspondentes a ligação hidrogênio-oxigênio, carbono-oxigênio e silício-oxigênio.

Tabela VIII. Absorbância e grupos funcionais identificados preliminarmente nos espectros de IR do bio-óleo, casca de arroz e do resíduo sólido.

Absorbância (cm ⁻¹)	Funções químicas
3500 - 3300 cm ⁻¹	Fenóis, álcoois e água
3000 - 2800 cm ⁻¹	Alcanos e Alcenos
1700 - 1750 cm ⁻¹	Cetonas, ácidos, aldeídos e ésteres
1500 - 1600 cm ⁻¹	Alcenos do anel aromático
1150 - 1360 cm ⁻¹	Estruturas condensadas (grupos metoxil)
830 - 1050 cm ⁻¹	Si-O

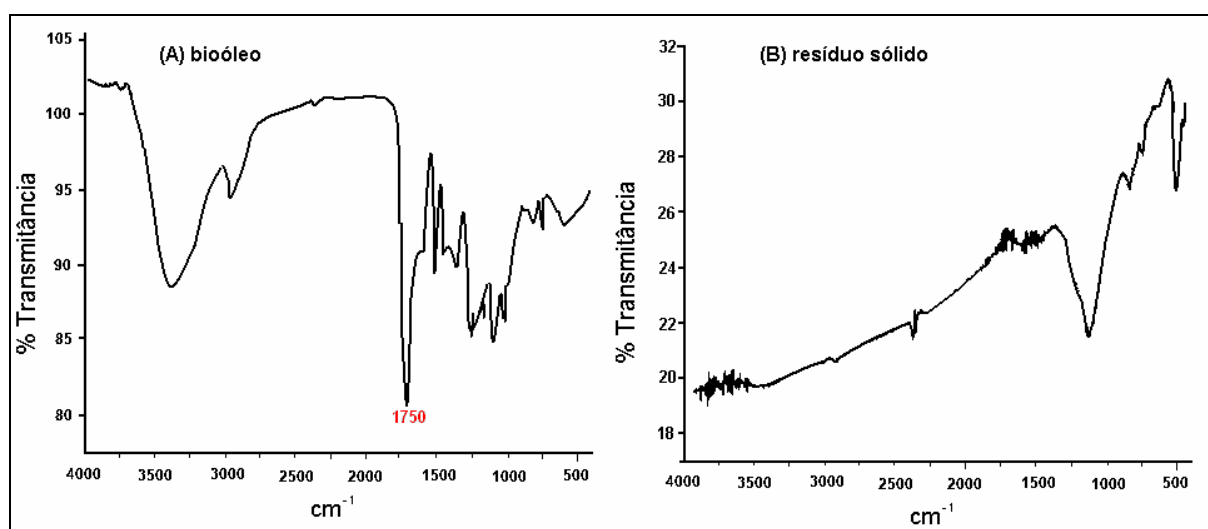


Figura 16: Espectro de FTIR do bio-óleo da casca de arroz (A) e do resíduo sólido (B).

Mesmo após a extração da água do bio-óleo da casca de arroz pode-se identificar no espectro da **Figura 16** uma banda larga em 3400 cm^{-1} que corresponde ao estiramento O-H dos grupos fenóis, alcoóis e água.

Entre 3000 e 2800 cm^{-1} identifica-se banda correspondente a estiramento C-H do carbono sp^3 , dos compostos alifáticos dos grupos alcanos e alcenos, em 1700 cm^{-1} caracteriza-se as ligações duplas C=C e C=O dos grupos cetonas e aldeídos, em 1500 e 1600 cm^{-1} correspondentes aos alcenos do anel aromático. Entre 1150 e 1360 cm^{-1} identificam-se bandas correspondentes ao estiramento C-O de estruturas condensadas do grupo metoxil -COOH e entre 830 e 1050 constata-se banda que pode indicar o resíduo sílico-carbonoso.

Para o espectro do resíduo sílico-carbonoso a 700°C , encontra-se uma larga banda entre 1000 e 1200 cm^{-1} apresentando-se ligações de C-O, e entre 500 e 830 cm^{-1} indicando bandas com presença de ligações do silício podendo ser Si-C, Si-O e Si-N. A temperaturas mais altas em torno de 900°C a coloração do resíduo é modificada apresentando uma coloração mais clara, nesta temperatura a estrutura do resíduo é modificada apresentando um resíduo com coloração brilhosa.

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) do resíduo sílico-carbonoso

Nas **Figuras 17 (a) e (b)** mostram-se as imagens de SEM da casca de arroz pirolisada a 700°C em $100\mu\text{m}$ e $10\mu\text{m}$.

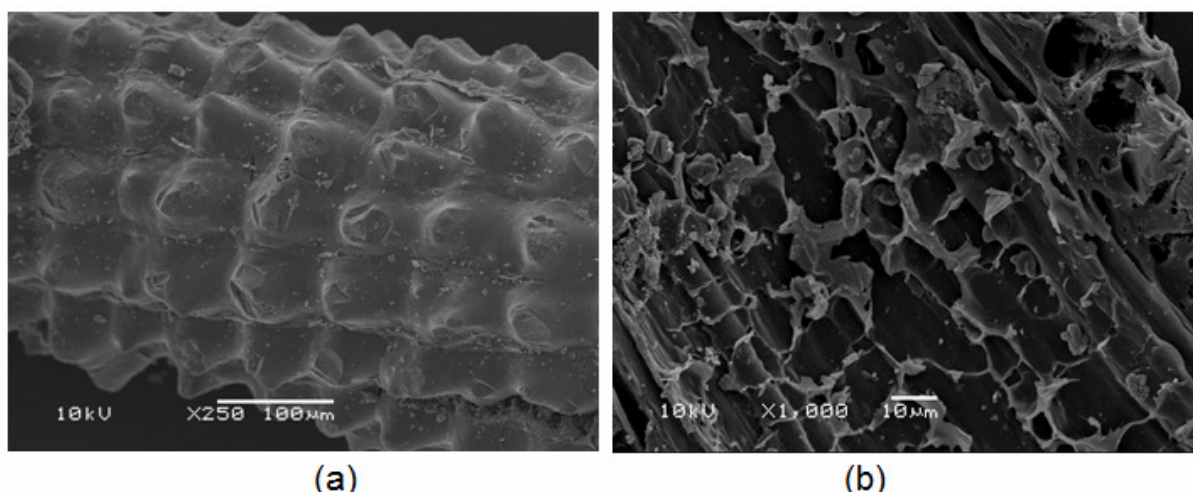


Figura 17: Imagem obtida via SEM do resíduo sólido pirolisado da casca de arroz **(a)** x 250 e **(b)** x 1000

Conforme os resultados encontrados por S-H Jung *et. al.* (2009)⁶ e Dang-Vu *et. al.* (2009)⁸¹ em suas micrografias, pode-se descrever os demais resultados.

A **Figura 17 (a)** mostra partículas com formato alongado e contorcido, com aparência de espiga de milho. Nesta micrografia, é visível também o detalhe da ondulação da epiderme externa, região que concentra o maior percentual de sílica.

Na **Figura 17 (b)** é mostrada com maior detalhamento, a epiderme interna do resíduo. Nota-se que a mesma apresenta uma estrutura celular e porosa conhecida como esqueleto de sílica, resultante da remoção da lignina e celulose durante a queima. A sílica presente na cinza está concentrada principalmente dentro da epiderme externa em direção ao meio da estrutura da casca, porém, uma pequena, mas significativa quantidade de sílica reside dentro da epiderme interna, adjacente ao grão de arroz

4.2.6 Análise cromatográfica do bio-óleo e dos produtos gasosos

4.2.6.1 GC/MS da mistura padrão:

Trabalhou-se com alguns padrões que potencialmente poderiam ser encontrados em amostras de bio-óleos. A **Figura 18** apresenta o cromatograma (GC/MS) destes padrões, derivatizados e não derivatizados para que pudesse auxiliar na identificação do bio-óleo derivatizado e dos voláteis que não seriam derivatizados por se tratar de coleta por SPME. A **Tabela IX** apresenta os tempos de retenção e a identificação de cada padrão apresentado na **Figura 18**.

Percebe-se nesta **Figura** que tanto os ácidos como os fenóis, quando não derivatizados, apresentaram picos bastante simétricos, indicando que com a coluna utilizada, talvez não fosse necessário derivatizar as amostras. Com esta observação, o bio-óleo foi analisado sem derivatizar e após derivatização a fim de melhor comparar os perfis cromatográficos dos produtos gasosos (coletados por SPME e não derivatizados) com o bio-óleo obtido no mesmo experimento.

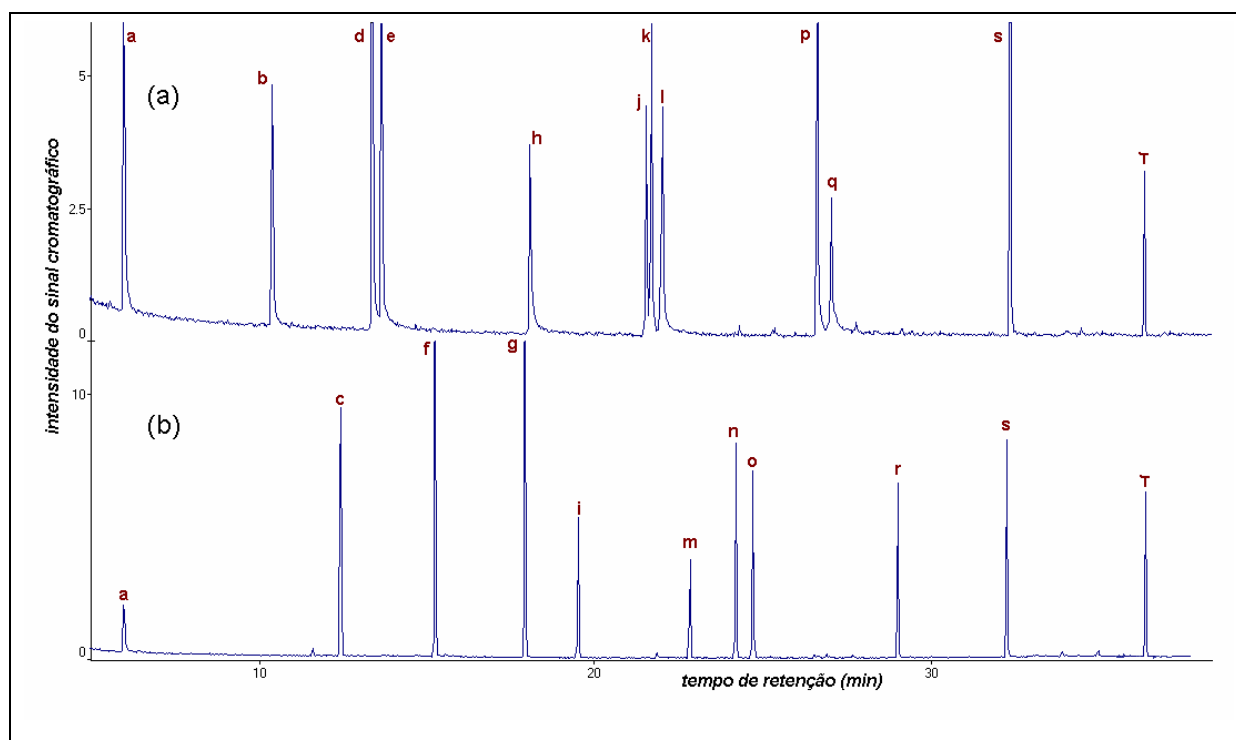


Figura 18: Cromatograma - GC/MS (modo SCAN) - da mistura de padrões: (A) não derivatizados e (B) derivatizados com MSTFA.

Condições cromatográficas: T_{injetor} e $T_{\text{interface}} = 280^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{inicial}} = 40^{\circ}\text{C}$ (2 min), $v_{\text{aquec}} = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e $T_{\text{final}} = 280^{\circ}\text{C}$ (10 min.)

Tabela IX. Identificação dos padrões apresentados na **Figura 18**.

Pico	tR_{nd}	tR_d	M	Fórmula	Nome
a	5,97	5,97	116	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	4-metil-4-hidroxi-pentan-2-ona
b	10,38		94	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	fenol
c		12,42	166	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{OSi}$	fenol TMS
d	13,34		108	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	<i>m</i> -cresol
e	13,63		124	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$	guaiacol
f		15,21	180	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{OSi}$	<i>m</i> -cresol TMS
g		17,87	196	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Si}$	guaiacol TMS
h	18,01		124	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$	3-metoxifenol
i		19,56	196	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Si}$	metoxifenol TMS
j	21,47		154	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$	2,6-dimetoxifenol
k	21,63		164	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$	eugenol
l	21,96		172	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	ácido decanóico
m		22,87	231	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NOSi}$	<i>p</i> -dimetilaminobenzaldeído TMS
n		24,23	244	$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{OSi}$	ácido decanóico TMS
o		24,73	236	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}$	eugenol TMS
p	26,53		149	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$	<i>p</i> -dimetilaminobenzaldeído
q	26,97		200	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	ácido dodecanóico
r		29,03	272	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Si}$	ácido dodecanóico TMS
s	32,26	32,26	254	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	octadecano
t	36,42	36,42	282	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	Eicosano

tR_{nd} = tempo de retenção (minutos) no cromatograma dos padrões não derivatizados (Fig. 18 A)

tR_d = tempo de retenção (minutos) no cromatograma dos padrões derivatizados (Fig. 18 B)

M = massa molecular (Daltons)

Os compostos assinalados em **negrito** foram encontrados em uma ou mais das análises realizadas para um dos produtos (gás ou bio-óleo) derivado da pirólise da casca de arroz.

4.2.6.2 GC/MS do bio-óleo:

A **Figura 19** apresenta o cromatograma (GC/MS) do bio-óleo, derivatizado e não derivatizado obtido a partir da pirólise da casca de arroz, nas condições otimizadas anteriormente. A **Tabela X** apresenta os tempos de retenção de cada pico visualizado na **Figura 19**, os quais foram tentativamente identificados, ou seja, usando a literatura e a biblioteca de padrões do equipamento de GC/MS, uma vez que o número de padrões utilizados foi muito pequeno e que muitos destes padrões não foram encontrados nas amostras analisadas. Foram considerados tentativamente identificados aqueles compostos cuja pesquisa na biblioteca do equipamento apresentava mais de 90% de semelhança entre os espectros.

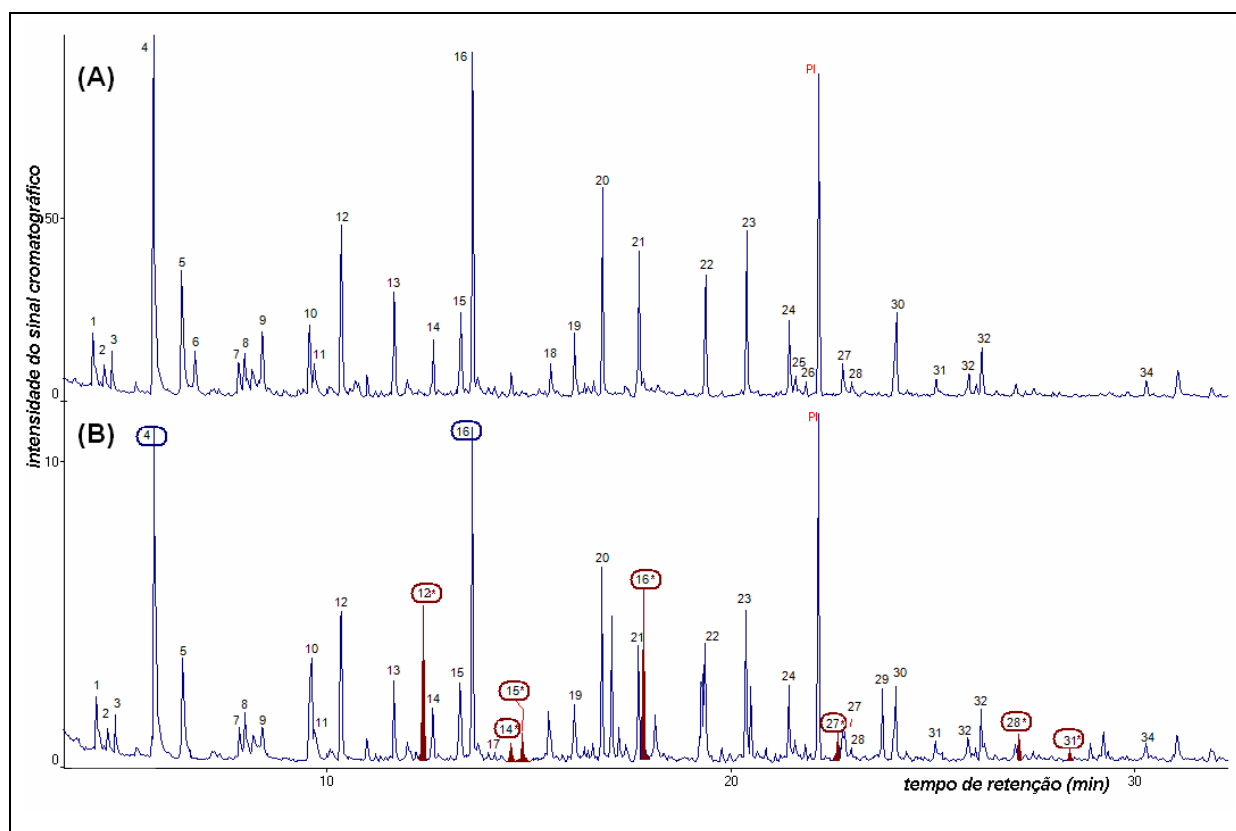


Figura 19: Cromatograma - GC/MS (modo SCAN) – do bio-óleo da pirólise da casca de arroz: (A) não derivatizado e (B) derivatizado com MSTFA.

Condições cromatográficas: T_{injetor} e $T_{\text{interface}} = 280^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{inicial}} = 40^{\circ}\text{C}$ (2 min), $v_{\text{aquec}} = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e $T_{\text{final}} = 280^{\circ}\text{C}$ (10 min.)

Tabela X. Identificação dos compostos assinalados na **Figura 19.**

Pico	tR(min)	MM	Fórmula	Nome
1	4,21	86	C ₅ H ₁₀ O	3-pentanona
2	4,50	114	C ₇ H ₁₄ O	2,4-dimetilpentanal
3	4,70	84	C ₅ H ₈ O	ciclopentanona
4	5,83	96	C ₅ H ₄ O ₂	furfural
5	6,45	98	C ₅ H ₆ O ₂	álcool furfurílico
6	6,76	106	C ₈ H ₁₀	<i>o</i> -xileno
7	7,83	96	C ₆ H ₈ O	2-metil-2-ciclopenten-1-ona
8	7,98	110	C ₆ H ₆ O ₂	2-acetil-furano
9	8,41	98	C ₅ H ₆ O ₂	1,3-ciclopentadienona
10	9,58	110	C ₆ H ₆ O ₂	metilfurfural
11	9,70	96	C ₆ H ₈ O	3-metil-2-ciclo-penten-1-ona
12	10,43	94	C ₆ H ₆ O	fenol
13	11,67	112	C ₆ H ₈ O ₂	2-hidroxi-3-metil-2 ciclopenten-1-ona
14	12,69	108	C ₇ H ₈ O	<i>o</i> -cresol
15	13,39	108	C ₇ H ₈ O	<i>m</i> -cresol
16	13,63	124	C ₇ H ₈ O ₂	guaiacol (2-metoxi-fenol)
17	14,18	136	C ₉ H ₁₂ O	2,3,5-trimetilfenol
18	15,58	122	C ₈ H ₁₀ O	xilenol (dimetil fenol)
19	16,21	122	C ₈ H ₁₀ O	etil fenol
20	16,89	138	C ₈ H ₁₀ O ₂	dimetoxi benzeno (dimetil resorcinol)
21	17,85	120	C ₈ H ₈ O	dihidroxi-benzofurano
22	19,40	152	C ₉ H ₁₂ O ₂	<i>p</i> -etil-guaiacol
23	20,45	150	C ₁₀ H ₁₄ O	tetrametil-fenol
24	21,52	154	C ₈ H ₁₀ O ₃	dimetoxifenol (siringol)
25	21,63	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	eugenol (2-Metoxi-4-propenil-fenol)
26	21,89	166	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	propil-guaiacol
27	22,85	152	C ₈ H ₈ O ₃	vanilina
28	23,02	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	eugenol - isômero 1
29	23,35	156	C ₁₂ H ₁₂	C ₂ -naftaleno - isômero 1
30	24,15	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	eugenol - isômero 2
31	25,10	166	C ₉ H ₁₀ O ₃	acetovanilona
32	25,82	168	C ₁₂ H ₈ O	dibenzofurano
33	26,29	182	C ₉ H ₁₀ O ₄	ácido homovanílico
34	30,32	194	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	etoxieugenol

tR = tempo de retenção; *MM* = massa molecular

Os dois compostos majoritários em ambas as amostras (derivatizada e não derivatizada) são o furfural (pico 4) e o guaiacol (pico 16) sendo que os mesmos se apresentaram não derivatizados, indicando que a técnica de derivatização não foi

satisfatória para estas amostras. Os compostos que sofreram derivatização parcial, ou seja, uma parte das moléculas foi derivatizada e outra não, foram o fenol (pico 12 e 18* - indicando a presença do radical TMS (trimetil-silil) proveniente da derivatização como MSTFA), *o*-cresol (pico 14 e 14*), *m*-cresol (pico 15 e 15*), vanilina (pico 27 e 27*), eugenol (28 e 28*) e acetovanilona (pico 31 e 31*). As fórmulas estruturais destes compostos estão apresentadas na **Figura 20**.

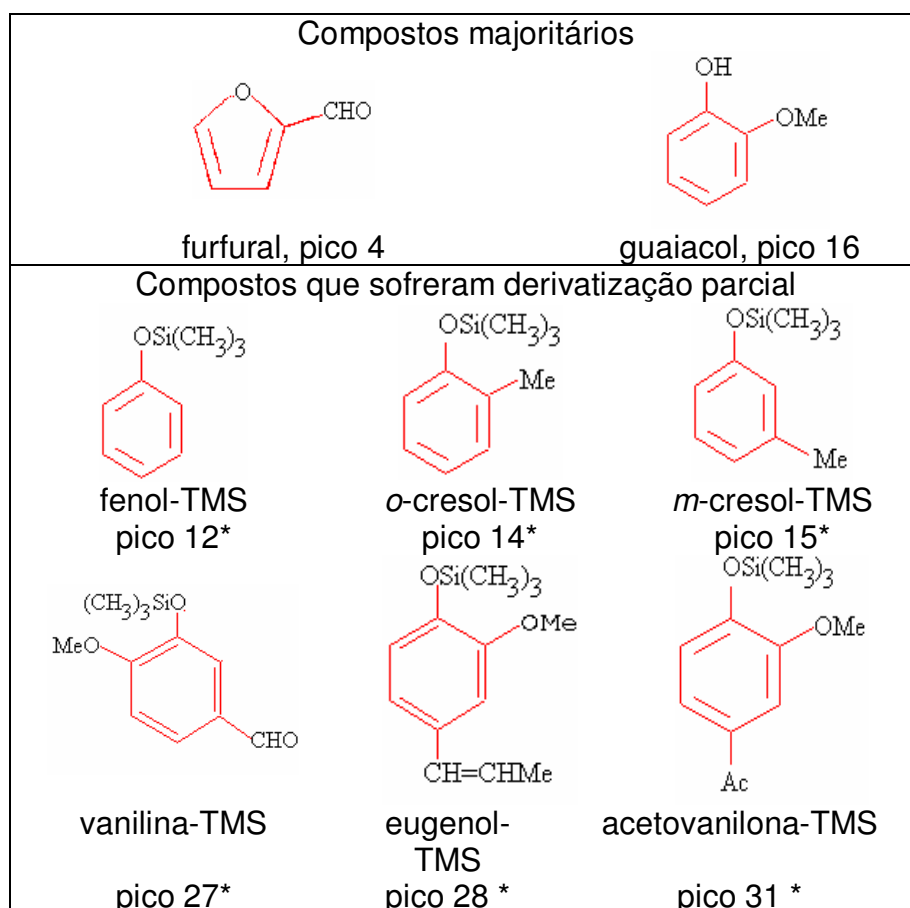


Figura 20: Fórmulas estruturais dos principais compostos presentes na amostra de bioóleo derivatizado e não derivatizado

A derivatização parcial deve-se, provavelmente, pela elevada concentração de fenóis que rapidamente consumiu o derivatizante. Entretanto, como pode ser visualizado na Figura 18, o perfil cromatográfico não ficou prejudicado pela não derivatização, indicando a excelente qualidade da coluna cromatográfica escolhida (DB-5) que permitiu a separação e a formação do pico cromatográfico de fenóis e ácidos sem a tradicional “cauda” apresentada quando há forte retenção do analito na coluna cromatográfica.⁶¹

Na **Figura 21** tem-se os cromatogramas da fração de ácidos e de fenóis, após derivatização, do bio-óleo. Os cromatogramas das frações de bases e neutros, por não apresentarem nenhum pico, deixaram de ser apresentados. A seletividade do processo de separação foi parcial, ou seja, muitos fenóis continuaram aparecendo na fração de ácidos e alguns ácidos aparecem na fração fenólica, indicando que a simples mudança de pH não foi suficiente para a completa separação. Vários trabalhos na literatura^{80,81} citam a falta de seletividade e reprodutibilidade como uma das desvantagens da extração líquido-líquido, o que veio a ser confirmado neste trabalho. Entretanto, parece ter ocorrido um *clean up* da amostra com uma redução sensível no efeito de matriz, ou seja, o cromatograma ficou mais limpo e com uma linha de base melhor. A identificação dos picos está apresentada na **Tabela XI**.

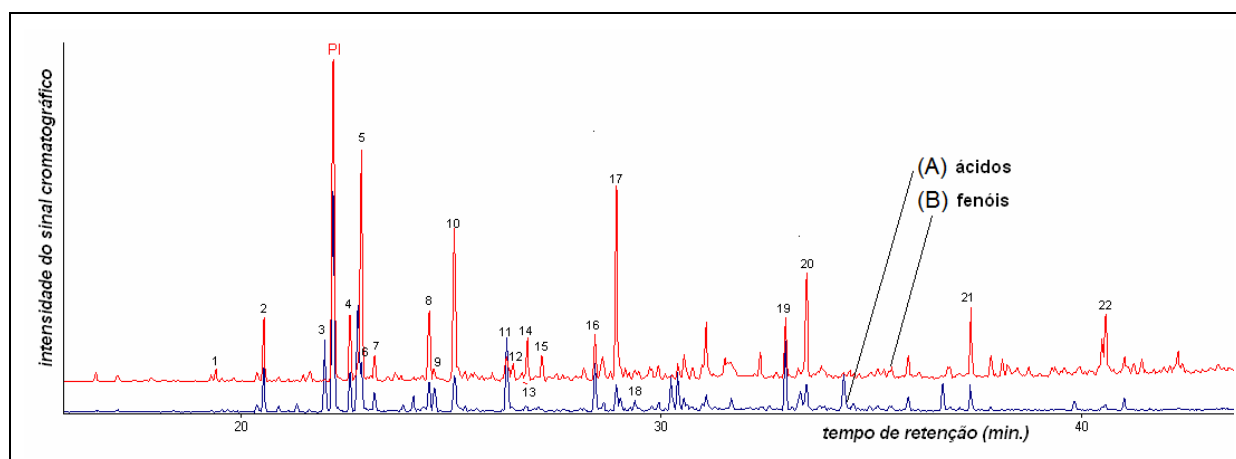


Figura 21: Cromatograma - GC/MS (modo SCAN) – da fração de ácidos (A) e Fenóis (B) do bio-óleo da pirólise da casca de arroz, derivatizados com MSTFA.

Condições cromatográficas: T_{injetor} e $T_{\text{interface}} = 280^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{inicial}} = 40^{\circ}\text{C}$ (2 min), $v_{\text{aquec}} = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e $T_{\text{final}} = 280^{\circ}\text{C}$ (10 min.)

Tabela XI: Identificação dos compostos assinalados na **Figura 21**.

Pico	tR	MM	Formula	Nome
1	19,42	180	C ₁₀ H ₁₆ OSi	<i>o</i> -cresol TMS
2	20,56	254	C ₁₂ H ₂₂ OSi ₂	catecol 2-TMS
3	22,02	194	C ₁₀ H ₁₄ O ₂ Si	hidroxidobenzaldeído TMS
4	22,62	268	C ₁₃ H ₂₄ O ₂ Si ₂	metil-catecol 2-TMS
5	22,81	152	C ₈ H ₈ O ₃	vanilina
6	22,88	268	C ₁₃ H ₂₄ O ₂ Si	metilcatecol TMS
7	23,20	208	C ₁₁ H ₁₆ O ₂ Si	hidroxi-acetofenona TMS isômero 1
8	24,50	282	C ₁₄ H ₂₆ O ₂ Si ₂	hidroxifeniletanol 2-TMS
9	24,63	208	C ₁₁ H ₁₆ O ₂ Si	hidroxiacetofenona TMS isômero 2
10	25,12	166	C ₉ H ₁₀ O ₃	acetovanilona
11	26,33	224	C ₁₁ H ₁₆ O ₃ Si	vanilina TMS
12	26,45	282	C ₁₃ H ₂₂ O ₃ Si ₂	ácido hidroxidobenzóico 2-TMS
13	26,70	268	C ₁₃ H ₂₄ O ₂ Si ₂	metil-catecol 2-TMS isômero
14	26,83	254	C ₁₂ H ₁₈ O ₄ Si	éster metílico do ácido hidroxibenzóico TMS
15	27,17	236	C ₁₃ H ₂₀ O ₂ Si	eugenol TMS
16	28,44	238	C ₁₂ H ₁₈ O ₃ Si	acetovanilona TMS
17	28,95	312	C ₁₅ H ₂₈ O ₃ Si ₂	álcool homovanílico 2-TMS
18	29,37	182	C ₅ H ₁₀ O ₄	siringoldeído
19	32,97	326	C ₁₆ H ₃₀ O ₂ Si ₂	vanililpropanol 2-TMS
20	33,47	250	C ₁₃ H ₁₈ O ₃ Si	metil éster do ácido cinâmico TMS
21	37,38	328	C ₁₉ H ₄₀ O ₂ Si	ácido palmítico TMS
22	40,59	340	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	ácido docosanóico

tR = tempo de retenção; *MM* = massa molecular

4.2.6.3 GC/MS dos gases produzidos:

A **Figura 22** apresenta o cromatograma (GC/MS) do gás recolhido via SPME com uma fibra de poimetilsiloxano (PDMS) e com a fibra de poliacrilato (PA), obtido a partir da pirólise da casca de arroz, nas condições otimizadas anteriormente.

A **Tabela XII** apresenta os tempos de retenção de cada pico visualizado na **Figura 22**, os quais foram tentativamente identificados, ou seja, usando a literatura e a biblioteca de padrões do equipamento de GC/MS. Foram considerados tentativamente identificados aqueles compostos cuja pesquisa na biblioteca do equipamento apresentava mais de 90% de semelhança entre os espectros.

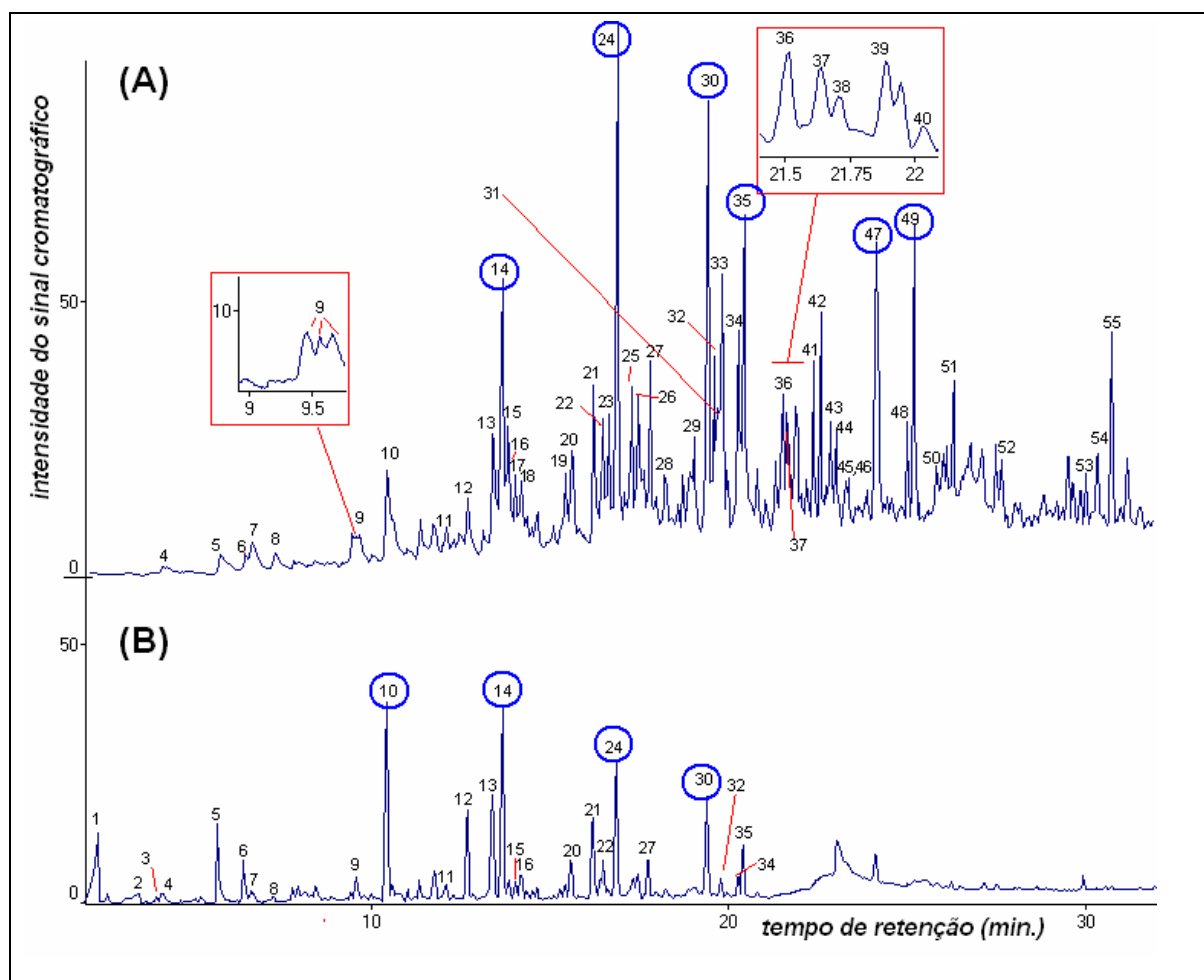


Figura 22: Cromatograma - GC/MS (modo SCAN) – dos vapores coletados por SPME durante a pirólise da casca de arroz: (A) fibra de PDMS - polidimetilsilano e (B) fibra de PA - poliacrilato.

Condições cromatográficas: T_{injetor} e $T_{\text{interface}} = 280^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{inicial}} = 40^{\circ}\text{C}$ (2 min), $v_{\text{aquec}} = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e $T_{\text{final}} = 280^{\circ}\text{C}$ (10 min.)

Tabela XII. Identificação dos compostos assinalados na **Figura 22.**

Pico	tR	MM	Fórmula	Nome
1	2,36	60	C ₂ H ₄ O ₂	ácido acético
2	3,49	74	C ₃ H ₆ O ₂	ácido propanóico
3	4,00	67	C ₄ H ₅ N	pirrol
4	4,18	92	C ₇ H ₈	tolueno
5	5,83	96	C ₅ H ₄ O ₂	furfural
6	6,45	98	C ₅ H ₆ O ₂	álcool furfurílico
7	6,76	106	C ₈ H ₁₀	<i>o</i> -xileno
8	7,33	106	C ₈ H ₁₀	<i>p</i> -xileno
9	9,45	120	C ₉ H ₁₂	etil tolueno (<i>o,m,p</i>)
10	10,43	94	C ₆ H ₆ O	fenol
11	12,08	116	C ₉ H ₈	indeno
12	12,69	108	C ₇ H ₈ O	<i>o</i> -cresol
13	13,39	108	C ₇ H ₈ O	<i>m</i> -cresol
14	13,63	124	C ₇ H ₈ O ₂	guaiacol (2-metoxi-fenol)
15	13,82	156	C ₁₁ H ₂₄	undecano
16	14,08	132	C ₉ H ₈ O	aldeído Cinâmico (2-propenol) – isômero 1
17	14,12	132	C ₉ H ₈ O	aldeído Cinâmico (2-propenol) – isômero 2
18	14,18	136	C ₉ H ₁₂ O	2,3,5-trimetilfenol
19	15,40	130	C ₁₀ H ₁₀	metil Indeno
20	15,58	122	C ₈ H ₁₀ O	xilenol (dimetil fenol)
21	16,21	122	C ₈ H ₁₀ O	etil fenol
22	16,52	128	C ₁₀ H ₈	naftaleno
23	16,64	86	C ₁₂ H ₂₆ O	dodecanol
24	16,89	138	C ₈ H ₁₀ O ₂	dimetoxi benzeno (dimetil resorcinol)
25	17,31	170	C ₁₂ H ₂₆	dodecano
26	17,49	146	C ₁₀ H ₁₀ O	dimetil-benzofurano
27	17,85	120	C ₈ H ₈ O	dihidroxi-benzofurano
28	18,22	152	C ₉ H ₁₂ O ₂	2,3 dimetoxi-tolueno
29	19,04	282	C ₂₀ H ₄₂	fitano
30	19,40	152	C ₉ H ₁₂ O ₂	<i>p</i> -etil-guaiacol
31	19,61	200	C ₁₃ H ₂₈ O	tridecanol
32	19,78	142	C ₁₁ H ₁₀	metil naftaleno
33	19,83	184	C ₁₃ H ₂₈	tridecano
34	20,28	160	C ₁₂ H ₁₆	dimetiltetralina
35	20,45	150	C ₁₀ H ₁₄ O	tetrametil-fenol

Continuação da Tabela XII:

Pico	tR	MM	Fórmula	Nome
36	21,52	154	C ₈ H ₁₀ O ₃	dimetoxifenol (Siringol)
37	21,63	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	eugenol (2-Metoxi-4-propenil-fenol)
38	21,71	166	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	metoxi-trimetil-fenol
39	21,89	166	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	propil-guaiacol
40	20,03	158	C ₁₂ H ₁₄	trimetilindeno
41	22,37	214	C ₁₄ H ₃₀ O	tetradecanol
42	22,58	198	C ₁₄ H ₃₀	tetradecano
43	22,85	152	C ₈ H ₈ O ₃	vanilina
44	23,02	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	eugenol-isômero 1
45	23,27	156	C ₁₂ H ₁₂	C ₂ -naftaleno - isômero 1
46	23,35	156	C ₁₂ H ₁₂	C ₂ -naftaleno - isômero 1
47	24,15	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	eugenol-isômero 2
48	25,00	252	C ₁₈ H ₃₆	1-octadeceno
49	25,20	212	C ₁₅ H ₃₂	pentadecano
50	25,82	168	C ₁₂ H ₈ O	dibenzofurano
51	26,29	182	C ₉ H ₁₀ O ₄	ácido Homovanílico
52	27,65	226	C ₁₆ H ₃₄	hexadecano
53	29,99	240	C ₁₇ H ₃₆	heptadecano
54	30,32	194	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	metoxieugenol
55	30,72	252	C ₁₈ H ₃₆	octadeceno

tR = tempo de retenção; MM = massa molecular

Percebe-se o melhor desempenho da fibra de PDMS, especialmente na quantidade de produtos adsorvidos, entretanto há grande semelhança entre os compostos extraídos com as duas fibras.

Os picos majoritários em cada procedimento estão resumidamente apresentados na **Figura 23** bem como a fórmula estrutural dos mesmos. Percebe-se a predominância de fenóis com um único hidrocarboneto entre estes picos.

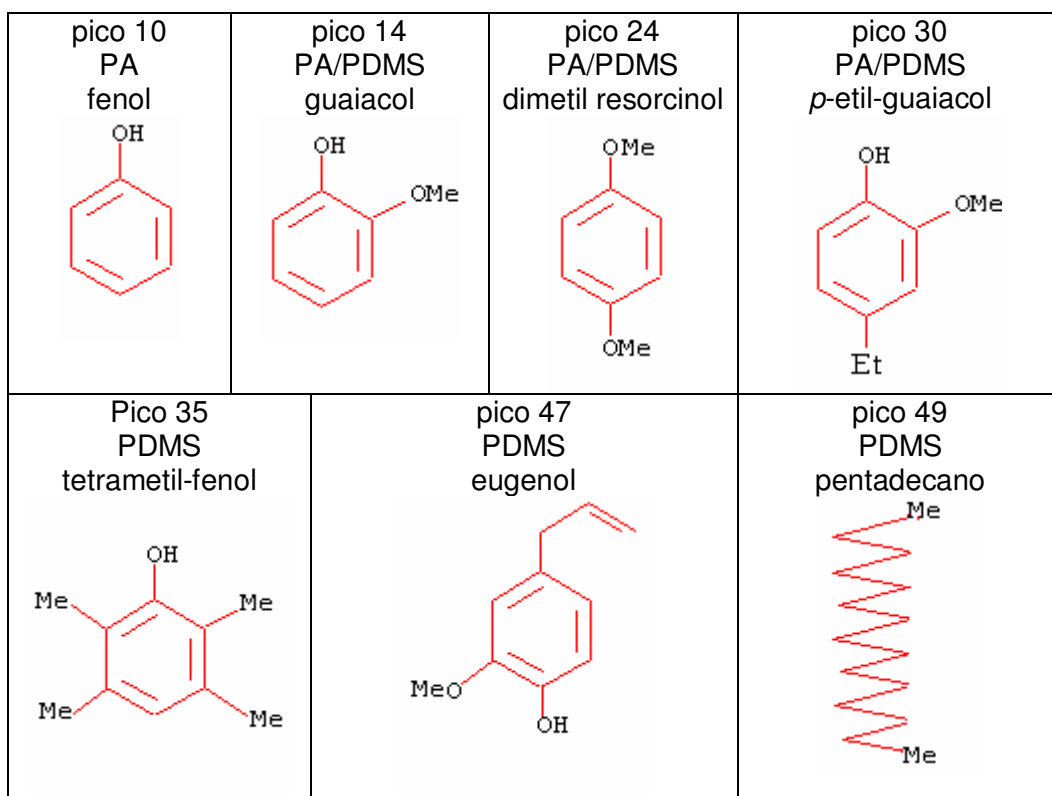


Figura 23: Fórmulas estruturais dos compostos majoritários nas amostras de vapores retirados durante o processo de pirólise da casca de arroz

CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho mostraram que é possível realizar a pirólise rápida em reator de leito fixo, para obtenção dos três subprodutos (*bio-óleo, gases e resíduo sólido*), e que os rendimentos obtidos estão relacionados aos parâmetros escolhidos e otimizados para o processo. Neste trabalho optou-se pela obtenção de maior rendimento em bio-óleo, mas pode-se, com pequenas adaptações, otimizar a produção de cinzas, carvão ou gases.

A biomassa escolhida para este trabalho (casca de arroz proveniente da indústria de processamento de arroz) mostrou-se uma matéria-prima viável para a técnica de pirólise, podendo-se assim, reduzir o impacto ambiental causado pela sua deposição inadequada.

As análises iniciais (umidade, infravermelho e termogravimetria) da matéria-prima inicial foram de grande importância para definir alguns parâmetros da pirólise (tempo de contato, temperatura, etc.) e indicar a possível composição esperada para o bio-óleo a ser produzido. Com a análise termogravimétrica pode-se perceber que o craqueamento da amostra ocorre até uma temperatura máxima de 600 °C. Com isso, pode-se reduzir a temperatura de pirólise, sem perda significativa de bio-óleo. Em temperaturas em torno de 500 °C reduz-se a quantidade de bio-óleo pela queima incompleta da biomassa.

O planejamento experimental permitiu definir as variáveis mais importantes no processo como: massa de amostra, granulometria, fluxo de N₂, temperatura, taxa de aquecimento e tempo de permanência da biomassa dentro do reator, reduzindo-se o número de análises e de experimentos se perda do rigor analítico.

As variáveis granulometria e fluxo exercem efeito pronunciado sobre a quantidade de bio-óleo produzido. Em granulometrias menores, devido à maior área de contato, a transferência de calor é mais eficiente (uniforme).

O fluxo de N₂ mostrou ser indiretamente proporcional ao rendimento em bio-óleo, pois o tempo de permanência dos gases era menor no interior do reator, não permitindo a condensação dos vapores e carregando a amostra de bio-óleo para as mangueiras externas do reator, saindo na fração gasosa.

A separação da água através de extração líquido/líquido foi suficiente para reduzir sensivelmente o teor de água no bioóleo, como pode ser constatado nas análises por infravermelho e ressonância magnética nuclear. A presença de água no bioóleo, além de mascarar a identificação dos grupos funcionais, diminui o seu valor tecnológico, por isso é importante conhecer o conteúdo de água e retirá-la antes da utilização do bioóleo.

Os espectros de FTIR para a fração líquida indicaram a presença de grande quantidade de compostos aromáticos, principalmente fenóis, assim como, para a análise de ^1H RMN, onde também se identificou os tipos de hidrogênios substituídos.

O fracionamento em ácidos/fenóis/bases e neutros não resultou em uma boa seletividade, merecendo ser objeto de novos estudos, pois a sutil separação entre fenóis e ácidos carboxílicos é difícil de ser atingida pela simples modificação do pH. Mesmo assim, pode-se ter um *clean up* do bio-óleo, facilitando a identificação dos constituintes do mesmo. Percebeu-se um enriquecimento em ácidos e em fenóis nas respectivas frações. As frações básicas e neutras não apresentaram picos cromatográficos, indicando possíveis perdas durante o fracionamento.

Através da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, diversos compostos puderam ser identificados sendo, majoritariamente, oxigenados. Entre os compostos identificados temos o fenol e seus derivados alquilados, furfural, vanilina e alguns hidrocarbonetos. Estes compostos têm importância industrial reconhecida tanto na indústria química com farmacêutica. Além destes usos, pode-se considerar a realização do *up grade* do bio-óleo pela conversão dos oxigenados em hidrocarbonetos e, conseqüente uso na produção de combustíveis leves, na faixa da gasolina.

A técnica de SPME-GC/MS revelou-se bastante útil no estudo dos gases da pirólise. Esta técnica é sensível e robusta permitindo a amostragem *in situ* e a análise rápida por cromatografia. Foi obtida uma certa seletividade ao usar duas fibras de polaridades diferentes (PDMS e PA). Pode-se concluir que o processo industrial que derive deste projeto necessita de uma coleta (condensação) do gás para aproveitamento junto com o bio-óleo, pois os constituintes dos vapores são coincidentes com os do bioóleo, em grande escala.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho pretende ser o início de várias outras iniciativas na área do uso de biomassa como fonte de matéria-prima industrial e também energética. Desta forma, várias são as sugestões para trabalhos futuros:

- 1 – Melhorar o *layout* do reator, visando à recuperação de maior quantidade de condensáveis e reduzindo as perdas por volatilização;
- 2 – Otimização do processo de SPME para a análise dos produtos gasosos, visando uma automatização do processo de coleta de gases;
- 3 – Análise quantitativa de alguns dos principais componentes no bioóleo e nos gases;
- 4 – Identificação definitiva de compostos através da comparação com padrões cromatográficos a serem adquiridos;
- 5 – Desenvolvimento de um procedimento de fracionamento mais adequado a fim de obter frações mais puras e seletivas;
- 6 – Aplicação da técnica de pirólise a outros tipos de biomassa: palha de cana, capim elefante, borras industriais, restos da agricultura, etc.;
- 7 – Testes de adsorção com o resíduo sólido resultante da pirólise da casca de arroz e de outras biomassas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Cortez, L. A. B.; Lora, E. S., Biomassa para energia, livro completo, *Editora da Unicamp*, Campinas – SP, Brasil, 2006.
2. Gómez, O. E., Estudo da Pirólise Rápida de Capim Elefante em Leito Fluidizado Borbulhante mediante a Caracterização dos Finos de Carvão. (*Tese de doutorado*). FEAGRI, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, Campinas, São Paulo, 2002.
3. Ji-lu, Z., Bio-oil from fast pyrolysis of rice husk: Yields and related properties and improvement of the pyrolysis system, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2008, 80.
4. Yaman, S., Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks, *Energy Conversion and Management*, 45, 2004, 651–671.
5. Tsai, W. T.; Lee, M. K.; Chang, Y. M., Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions; *Bioresource Technology*, 98, 2007, 22–28.
6. S-H, Jung; Kang, B. S.; Kim J. S., Production of bio-oil from rice straw and bamboo sawdust under various reaction conditions in a fast pyrolysis plant equipped with a fluidized bed and a char separation system, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 82, 2008, 240–247.
7. Qiang, L.; Xu-lai, Y.; Xi-feng Z., Analysis on chemical and physical properties of bio-oil pyrolyzed from rice husk, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 82, 191–198, (2008).
8. Goldemberg, J., Biomassa e energia; *Química Nova*, 32, 2009, 582-587.
9. Foletto, E. L.; Hoffmann, R.; Hoffmann, R.; S., Portugal, J. U. L.; Jahn, S. L., Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz, *Química Nova*, 28, 2005, 1055-1060.
10. Diniz, J., Conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura: produção de bioóleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente. 185, (*Tese de Doutorado em Química*) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.
11. Ji-lu Z.; Wei-ming Y.; Na-na W., Bio-oil production from cotton stalk; *Energy Conversion and Management*, 49, 2008, 1724–1730.
12. Ingram, L.; Mohan, D.; Bricka, M.; Steele, P.; David, S.; David, C.; Mitchell, B.; Mohammad, J.; Cantrell, K.; Pittman, J. C. U., Pyrolysis of Wood and Bark in an Auger Reactor: Physical Properties and Chemical Analysis of the Produced Bio-oils; *Energy & Fuels*, 2008, 22, 1.

13. Rocha, J. D. E.; Gómez, O.; Pérez, J. M. M.; Cortez, L. A. B.; Seye, O.; González, L. E. B., The demonstration fast pyrolysis plant to biomass conversion in Brazil; *World Renewable Energy Congress VII WREC*, 2002.
14. Pouey, M. T. F., Beneficiamento da cinza da casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ ou pozolânico. (Tese de Doutorado), *Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, 239, 2006.
15. Galembeck, F.; Barbosa, C. A. S.; Sousa, R. A., Aproveitamento sustentável de biomassa e de recursos naturais na inovação química; *Química Nova*, 2009, 32, 571-58.
16. Hoffmann C.E. F.; Schaedler L.; Neves L. A. S.; Bastos C. F.; Wallau G. L., Estresse salino e a sensibilidade dos genótipos de arroz BR IRGA-409 e tiba; *V congresso brasileiro de arroz irrigado e XXVII Reunião da cultura do arroz irrigado*. Pelotas, 2007, 477.
17. Plano Nacional de Energia 2030 Disponível em: http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/publicações/pne_2030/8biomassa.pdf Acessado em 14 de Abril de 2010.
18. Companhia Nacional de Abastecimento Disponível em: <http://www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/ArrozSerieHist.xls> Acessado em 14 de Abril de 2010.
19. Della, V. P.; Kühn, I.; Hotza, D., Reciclagem de Resíduos Agro-Industriais: Cinza de Casca de Arroz como Fonte Alternativa de Sílica; *Cerâmica Industrial*, 2005, 10, 2, Março/Abril.
20. Silvério, F. O.; Barbosa, L. C. A., A pirólise como técnica analítica, *Química Nova*, 2008, 31, 1543-1552.
21. Maiti, S.; Dey, S.; Purakayastha, S.; Ghosh, B., Physical and thermochemical characterization of rice husk char as a potential biomass energy source. *Bioresource Technology*, 2006, 97, 2065–2070.
22. Petrus, L.; Noordermeer, M. A.; Biomass to biofuels, a chemical perspective, *Green Chem.*, 2006, 8, 861–867.
23. Khan, A. A.; Jong, W.; Jansens, P.J.; Spliethoff, H., Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies; *Fuel Processing Technology*, 2009, 90, 21–50.

24. Boateng, A. A.; Mullen, C. A.; Goldberg, N.; Hicks, K. B.; Jung, H-J. G.; Lamb, J. F. S., Production of Bio-oil from Alfalfa Stems by Fluidized-Bed Fast Pyrolysis; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47, 4115–4122.
25. Moens, L.; Black, S. K.; Myers, M. D.; Czernik, S., Study of the Neutralization and Stabilization of a Mixed Hardwood Bio-Oil; *Energy & Fuels*, 2009, 23, 2695–2699.
26. Mullen, C. A.; Strahan, G. D.; Boateng, A. A., Characterization of Various Fast-Pyrolysis Bio-Oils by NMR Spectroscopy; *Energy & Fuels*, 2009, 23, 2707–2718.
27. Netto, R. M., "Materiais pozolânicos"; Universidade Federal de Minas Gerais (*Monografia apresentada no Curso de especialização em Engenharia Cívil*); Escola de Engenharia da UFMG-Belo Horizonte, 2006.
28. Demirbas, M.F.; Balat, M.; Balat, H., Potential contribution of biomass to the sustainable energy development ; *Energy Conversion and Management*, 2009, 50, 1746–1760.
29. Mullen, C. A.; Boateng, A.A., Chemical Composition of Bio-oils Produced by Fast Pyrolysis of Two Energy Crops; *Energy & Fuels*, 2008, 22, 2104–2109.
30. Huber, G.W.; Iborra, S.; Corma, A., Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering; *Chem. Rev.*, 2006, 106, 4044-4098.
31. Tienne, L.; Deschamps, M.C. Andrade, A. M.. Production of Coal and Coal By-Products from Orange (*Citrus sinensis*) Peel and Bagasse by Pyrolysis, *Biomassa & Energia*, 2004,1, 191-197.
32. Araújo, D. S. S., Co-Combustão de Biomassa e Carvão em Leito Fluidizado: Impactes nas emissões atmosféricas de NO_x, SO₂, CO, Dioxinas e Furanos e Material Particulado; (*Dissertação de mestrado*) Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2008.
33. Henriques, R. M., Potencial para geração de energia elétrica no Brasil com resíduos de biomassa através da gaseificação; (*Tese de Doutorado*) Programa de Pós-graduação em Planejamento Energético, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.
34. Mohan, D.; Pittman, C. U.; Steele, P. H., Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review; *Energy & Fuels*, 2006, 20, 848-889.

35. Mesa, J. M.; Rocha, J. D.; Olivares, E.; Brassard, L. E.; Brassard, J. L. E., Pirólise rápida em leite fluidizado: uma opção para transformar biomassa em energia limpa; *Revista Analytica*, 2003, 4.
36. Vasconcelos, G. C.; Veríssimo, L. A. C.; Silveira, A. A.; Bianchini, S., Energia lignocelulosica da biomassa: uma perspectiva sustentável; *Rev. Bras. Agroecologia*, 2007, 2, 1.
37. Sensoz, S.; Angin, D.; Pyrolysis of safflower (*Charthamus tinctorius* L.) seed press cake in a fixed-bed reactor: Part 2. Structural characterization of pyrolysis bio-oils; *Bioresource Technology*, 2008, 99, 5498–5504.
38. Lu, Q.; Wen-Zhi, L.; Xi-Feng, Z., Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils; *Energy Conversion and Management*, 2009, 50, 1376–1383.
39. Marsman, J. H.; Wildschut, J.; Eversb, P.; Koning, S.; Heeres, H. J., Identification and classification of components in flash pyrolysis oil and hydrodeoxygenated oils by two-dimensional gas chromatography and time-of-flight mass spectrometry; *J.Chromatogr. A*, 2008, 1188, 17–25.
40. Uçar, S.; Karagoz, S., The slow pyrolysis of pomegranate seeds: The effect of temperature on the product yields and bio-oil properties; *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2009, 84, 151–156.
41. Tang, Y.; Yu, W.; Mo, L.; Lou, H.; Zheng, X., One-Step Hydrogenation-Esterification of Aldehyde and Acid to Ester over Bifunctional Pt Catalysts: A Model Reaction as Novel Route for Catalytic Upgrading of Fast Pyrolysis Bio-Oil; *Energy & Fuels*, 2008, 22, 5.
42. Ates, F.; Isikdag, M. A., Evaluation of the Role of the Pyrolysis Temperature in Straw Biomass Samples and Characterization of the Oils by GC/MS; *Energy & Fuels*, 2008, 22, 3.
43. Bahng, M. K.; Mukarakate, C.; Robichaud, D. J., Nimlos, M. R., Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: A review ; *Analytica Chimica Acta*, 2009, 651, 117–138.
44. Perez, L. E. B.; Leal, M. R. L. V. L.; Macedo, M. G. S. I. C.; Cortez, L. A. B., Testes em uma planta de pirolise rapida de biomassa em leite fluidizado : criterios para sua; (*Tese de Doutorado*) Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas-SP, 2004.
45. Gellerstedt, G.; Li, J.; Eide, I.; Kleinert, M.; Barth, T., Chemical Structures Present in Biofuel Obtained from Lignin; *Energy & Fuels*, 2008, 22, 4240–4244.

46. Couhert, C.; Commandre', J. M.; Salvador, S., Failure of the component additivity rule to predict gas yields of biomass in flash pyrolysis at 950°C; *Biomass and Bio Energy*, 2009, 33, 316–326.
47. Rozainee, M.; Ngo, S.P.; Salema, A.A.; Tan K.G.; Ariffin, M.; Zainura, Z.N., Effect of fluidising velocity on the combustion of rice husk in a bench-scale fluidised bed combustor for the production of amorphous rice husk ash ; *Bioresource Technology*, 2008, 99, 703–713.
48. Lu, C.; Song, W.; Lin, W., Kinetics of biomass catalytic pyrolysis; *Biotechnology Advances*, 2009, 27, 583–587.
49. Saxena, R. C.; Adhikari, D.K.; Goyal, H.B., Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009, 13, 167–178.
50. Perez, M. I G.; Wang, S.; Shen, J.; Rhodes, M.; Lee, W. J., Chun-Zhu Li Effects of Temperature on the Formation of Lignin-Derived Oligomers during the Fast Pyrolysis of Mallee Woody Biomass; *Energy & Fuels*, 2008, 22, 2022–2032.
51. Qiaoqun, S.; Huilin, L.; Wentie, L.; Yurong, H.; Lidan, Y.; Gidaspow, D., Simulation and experiment of segregating/mixing of rice husk–sand mixture in a bubbling fluidized bed; *Fuel*, 2005, 84, 1739–1748.
52. Mahinpey, N.; Murugan, P.; Mani, T.; Raina, R., Analysis of Bio-Oil, Biogas, and Biochar from Pressurized Pyrolysis of Wheat Straw Using a Tubular Reactor; *Energy & Fuels*, 2009, 23, 2736–2742.
53. Acikgoz, C.; Kockar, O.M., Characterization of slow pyrolysis oil obtained from linseed (*Linum usitatissimum* L.), *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2009, 85, 151–154.
54. Ranzi, E.; Cuoci, A.; Faravelli, T.; Frassoldati, A.; Migliavacca, G.; Pierucci, S.; Sommariva, S., Chemical Kinetics of Biomass Pyrolysis ; *Energy & Fuels*, 2008, 22, 4292–4300.
55. Izabel, R.; Moura, A. B. D.; Morisso, F. D. P.; Mello, F. S., Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (*Acaciamearnsii* de Wild.) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil, Viçosa-MG; *R. Árvore* 2008, 32, 533-543.
56. Perez, M. G.; Wang, X. S.; Shen, j.; Rhodes, M.J.; Tian, F.; Lee, W. J.; Wu, H.; Li Chc, Z., Fast Pyrolysis of Oil Mallee Woody Biomass: Effect of Temperature on the Yield and Quality of Pyrolysis Products; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47, 1846-1854.

57. Zabaniotou, A.; Ioannidou, O.; Antonakou, E.; Lappas, A., Experimental study of pyrolysis for potential energy, hydrogen and carbon material production from lignocellulosic biomass; *Inte Rnati Onal Journal of Hydrogen Ene RGY*, 2008, 33, 2433 – 2444.
58. Mansaray, K. G.; Ghaly, A. E., Determination of kinetic parameters of rice husks in oxygen using thermogravimetric analysis; *Biomass and Bioenergy*, 1999, 17, 19.
59. Tsai, W. T.; Lee, M. K.; Chang, J. H.; Su, T. Y.; Chang, Y. M., Characterization of bio-oil from induction-heating pyrolysis of food-processing sewage sludges using chromatographic analysis; *Bioresource Technology*, 2009, 100, 2650–2654.
60. Natarajan, E.; Sundaram, G. E., Pyrolysis of Rice Husk in a Fixed Bed Reactor; World Academy of Science, *Engineering and Technology*, 2009, 56.
61. Collins, C. H.; Braga, G. L.; Bonato, S. P., Fundamentos de cromatografia. Campinas: *Editora da UNICAMP*, 2006, 452.
62. Lanças, F. M., Cromatografia em Fase Gasosa. São Carlos: *Acta.*, 254p, (1993).
63. Pawliszyn, J., Solid Phase Microextraction, Theory and Practice: *Wiley-VCH.*, 1997, 247.
64. Valente, A. L. P.; Augusto, F., "Microextração por Fase Sólida". *Química Nova*, 2000, 23, 523-530.
65. Risticovic, S. et al.; J. Recent developments in solid-phase microextraction. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2009, 393, 781-795.
66. Lord, H.; Pawliszyn, J., Evolution of solid-phase microextraction technology, *Journal of Chromatography A*, 2000, 885, 153-193.
67. Oliveira, A. R. M.; Magalhães, I. R. S.; Santana, F. J. M.; Bonato, P. S., Microextração em fase sólida (SPME): Fundamentos da técnica e aplicações na análise de fármacos em fluidos biológicos; *Química Nova*, 2008, 31, 637-644.
68. Lemos A. B., Potencial de Microextração em Fase Sólida (SPME) em análises de embalagens; *Boletim de tecnologia e desenvolvimento de análises*, 2007, 19, 2.
69. Dórea, H. S.; Gaujac, A.; Navickiene, S., Microextração em fase sólida: aspectos termodinâmicos e cinéticos; *Scientia Plena*, 2008, 4, 7.

70. Barrionuevo, W. R.; Lanças, F. M., Extração em fase sólida (SPE) (SPME) e Microextração em fase sólida de piretróides em água, *Química Nova*, 2001, 24, 172-175.
71. Santana, J. C. C.; Análise cromatográfica e identificação de marcadores de envelhecimento de documentos gráficos; (*Dissertação de mestrado*), *Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa*, Lisboa, 2009, 50.
72. BRASIL, Ministério da Agricultura. *Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Regras para análise de sementes*, 1992, 365.
73. Silverstein, R. M.; Webster, X.; Kiemie, D. J., identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos; *Química Orgânica*; Editora LTC, 2006, 7 ed., 508.
74. He, Y.; Pang, Y.; Liu, Y.; Li, X.; Wang, K., Physicochemical Characterization of Rice Straw Pretreated with Sodium Hydroxide in the Solid State for Enhancing Biogas Production, *Energy & Fuels*, 2008, 22, 2775–278.
75. Cristiane, M., pirólise de lodo de esgoto sanitário: Produção de adsorvente e óleos combustíveis, (*Dissertação de Mestrado*) *Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais - Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus de Curitiba*, 2007, 112.
76. Rocha, J. D.; Mesa, P. J. M.; Cortez, L. A. B., Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa, *Curso “Energia na Indústria de Açúcar e Álcool”*, UNIFEI, Itajubá, 2004.
77. Rout P. K., Naik M. K., Naik S. N., Goud V. V., Das L. M., Dalai A. K., Supercritical CO₂ Fractionation of Bio-oil Produced from Mixed Biomass of Wheat and Wood Sawdust. *Energy Fuels* 2009;23:6181–6188.
78. Marconcini, J. M.; Oliveira, R. M., Termogravimetria de Cascas de Arroz, *Comunicado técnico Embrapa*, 2007, 89, 6.
79. Lv, D.; Xu, M.; Liu, X.; Zhan, Z.; Li, Z.; Yao H., Effect of cellulose, lignin, alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis and gasification, *Fuel Processing Technology*, XXX, XXX-XXX, 2009 – *in press*, DOI: 10.1016/j.fuproc.2009.09.014
80. Crnkovic, P. M.; Polito, W. L.; Filho, C. G. S.; Eduardo, M. F.; Pagliuso, J. D., Efeito da granulometria na decrepitação durante a decomposição térmica de calcários e carvão, *Química Nova*, 2004, 27, 58-61.

81. Dang-Vu, T.; Jha, R.; Wu, SY.; Tannant, D. D.; Masliyah, J.; Xu, ZH., Effect of Solid Wettability on Processability of Oil Sands Ores. *Energy & Fuels*, 2009, 23, 2628–2636.

ANEXOS

Anexo 1: Quadro com a série histórica de Produção de arroz para as safras de 1999 a 2010.

ARROZ - BRASIL											
Série Histórica de Produção											
Safras 1999/00 a 2009/10 - Em mil toneladas											
REGIÃO/UF	1999/2000	2000/01	2001/02	2002/03	2003/04	2004/05	2005/06	2006/07	2007/08	2008/09 Previsão (1)	2009/10 Estimativa (2)
NORTE	1.150,9	1.121,2	1.090,0	1.261,5	1.330,5	1.529,8	1.014,6	1.116,0	1.036,6	936,3	946,2
RR	51,2	59,8	66,0	106,4	133,8	135,2	122,2	113,7	127,0	85,3	82,5
RO	189,6	168,4	131,6	115,7	166,3	223,2	146,7	146,5	144,6	153,4	146,4
AC	32,4	36,0	31,3	32,6	37,8	35,6	33,2	29,0	20,3	17,6	19,1
AM	30,8	33,3	20,8	23,2	23,2	23,6	20,8	20,1	9,1	11,2	10,0
AP	1,0	1,9	1,9	3,6	3,8	4,0	3,7	2,3	3,6	3,9	3,9
PA	453,9	458,4	467,2	554,8	541,4	652,5	423,2	396,8	310,3	291,8	298,2
TO	392,0	363,4	371,2	425,2	424,2	455,7	264,8	407,6	421,7	373,1	386,1
NORDESTE	1.337,2	1.004,5	966,4	1.124,8	1.168,3	1.251,8	1.115,1	1.047,3	1.176,7	1.075,9	1.145,8
MA	717,3	661,1	624,0	706,9	720,1	718,0	708,9	710,8	699,7	605,0	679,6
PI	251,8	180,6	85,8	197,7	167,6	233,5	195,0	135,6	226,7	213,0	218,6
CE	169,0	48,2	98,7	99,6	92,3	101,5	113,5	71,0	99,7	104,8	100,5
RN	1,7	0,9	5,2	7,1	8,0	3,1	3,7	3,6	5,4	8,2	5,6
PB	14,8	0,6	9,6	10,8	13,2	5,3	10,8	4,8	9,3	8,4	9,7
PE	19,6	8,5	21,1	17,4	51,7	48,9	21,0	25,5	27,5	26,7	26,0
AL	32,3	35,1	38,6	12,0	11,9	12,9	13,4	14,0	13,4	16,0	14,5
SE	37,5	37,5	43,9	42,8	40,4	40,8	33,0	53,2	53,8	37,3	34,2
BA	93,2	32,0	39,5	30,5	63,1	87,8	15,7	28,8	41,2	56,5	57,1
CENTRO-OESTE	2.428,2	1.684,3	1.650,1	1.749,1	2.517,5	2.660,7	1.139,0	1.180,4	1.068,7	1.257,9	1.157,1
MT	1.890,8	1.267,4	1.215,7	1.289,6	1.932,2	2.043,2	738,8	734,4	683,4	803,90	780,30
MS	251,4	209,4	218,1	237,6	240,0	236,2	193,3	211,3	188,3	198,8	170,0
GO	284,1	207,3	216,0	221,8	345,2	381,0	206,8	234,0	196,9	255,2	206,8
DF	1,9	0,2	0,3	0,1	0,1	0,3	0,1	0,7	0,1	-	-
SUDESTE	438,0	325,2	343,0	311,6	337,0	379,7	300,8	274,5	239,2	216,1	195,7
MG	290,7	192,1	210,5	191,6	212,4	256,2	198,9	187,0	143,5	128,4	118,8
ES	18,6	20,2	13,4	8,0	10,2	11,6	9,8	8,1	5,9	4,5	4,4
RJ	14,5	11,8	8,3	8,5	8,8	10,2	8,6	8,8	7,9	7,9	7,4
SP	114,2	101,1	110,8	103,5	105,6	101,7	83,5	70,6	81,9	75,3	65,1
SUL	6.068,8	6.250,8	6.576,6	5.920,1	7.607,1	7.533,0	8.152,2	7.697,7	8.552,8	9.116,4	8.571,5
PR	176,9	178,6	182,5	180,4	174,6	150,2	180,7	179,3	173,0	171,7	164,4
SC	804,0	881,7	929,3	1.043,3	999,8	1.049,9	1.099,1	1.099,1	1.018,1	1.039,7	1.063,8
RS	5.087,9	5.190,5	5.464,8	4.696,4	6.432,7	6.332,9	6.872,4	6.419,3	7.361,7	7.905,0	7.343,3
NORTE/NORDESTE	2.488,1	2.125,7	2.056,4	2.386,3	2.498,8	2.781,6	2.129,8	2.163,3	2.213,3	2.012,2	2.092,0
CENTRO-SUL	8.935,0	8.260,3	8.569,7	7.980,8	10.461,6	10.573,4	9.592,0	9.152,6	9.860,7	10.590,4	9.924,3
BRASIL	11.423,1	10.386,0	10.626,1	10.367,1	12.960,4	13.355,0	11.721,7	11.315,9	12.074,0	12.602,6	12.016,3

FONTE: CONAB
 (1) Dados Preliminares: sujeitos a mudanças (2) Dados Estimados: sujeitos a mudanças

Anexo 2: Quadro com a série histórica de Área Plantada de arroz para as safras de 1999 a 2010.

ARROZ - BRASIL											
Série Histórica de Área Plantada											
Safras 1999/00 a 2009/10											
Em mil hectares											
REGIÃO/UF	1999/2000	2000/01	2001/02	2002/03	2003/04	2004/05	2005/06	2006/07	2007/08	2008/09 Previsão (1)	2009/10 Estimativa (2)
NORTE	615,6	563,4	529,5	551,6	593,0	663,3	455,4	495,9	434,8	386,7	385,3
RR	15,5	15,5	12,0	19,0	25,0	25,5	23,5	22,3	22,2	15,5	15,5
RO	94,8	92,0	70,0	60,9	79,2	98,0	76,0	71,1	71,4	70,4	67,5
AC	25,8	26,5	22,5	23,8	27,0	27,0	24,6	22,1	12,7	12,3	13,8
AM	16,8	17,5	11,5	12,4	12,4	12,4	10,9	13,4	4,8	5,5	4,8
AP	1,2	2,3	2,3	2,8	3,2	3,3	3,3	2,9	3,3	3,5	3,9
PA	313,0	274,5	266,2	277,8	280,5	303,2	211,6	207,4	163,3	151,9	137,9
TO	148,5	135,1	145,0	154,9	165,7	193,9	105,5	156,7	157,1	127,6	141,9
NORDESTE	800,0	727,9	735,3	720,3	777,0	820,5	734,9	746,3	709,2	720,4	672,1
MA	478,2	459,1	480,0	497,8	517,7	535,8	506,3	511,4	477,6	478,6	470,0
PI	172,8	164,2	156,0	141,2	159,6	179,6	148,2	153,4	143,3	145,7	133,1
CE	60,1	45,7	42,0	38,3	37,5	35,6	35,7	32,5	33,5	36,8	27,2
RN	1,0	1,1	2,0	2,5	2,8	1,4	1,5	1,5	2,2	2,3	2,1
PB	9,0	5,9	7,5	7,9	9,0	8,9	7,8	6,9	7,3	7,3	3,0
PE	4,7	1,9	3,9	3,2	9,4	9,5	4,8	5,0	5,0	4,9	3,7
AL	8,5	6,5	7,0	2,5	2,8	3,4	3,2	3,2	3,1	3,4	3,0
SE	10,2	10,2	10,2	9,5	9,5	9,7	9,8	11,5	11,5	7,7	11,5
BA	55,5	33,3	26,7	17,4	28,7	36,6	17,6	20,9	25,7	33,7	18,5
CENTRO-OESTE	896,7	630,9	605,2	606,3	892,4	1.013,6	442,2	442,6	369,7	420,0	362,7
MT	675,3	459,2	440,3	444,7	675,6	776,9	287,5	280,3	239,8	280,60	246,90
MS	73,5	53,7	51,0	49,5	55,4	54,3	43,4	42,1	35,4	34,6	26,5
GO	147,2	117,8	113,7	112,0	161,3	182,3	111,2	120,0	94,4	104,8	89,3
DF	0,7	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	-	-
SUDESTE	208,7	171,4	145,8	133,1	136,1	152,3	127,4	115,0	94,4	82,9	78,9
MG	135,2	108,2	97,9	89,1	94,4	111,4	92,5	85,0	67,5	57,7	54,0
ES	6,6	6,5	4,6	3,3	3,5	4,0	3,3	2,8	2,0	1,5	1,4
RJ	5,0	3,5	2,7	2,9	3,0	2,9	2,7	2,6	2,3	2,2	2,2
SP	61,9	53,2	40,6	37,8	35,2	34,0	28,9	24,6	22,6	21,5	21,3
SUL	1.156,6	1.155,0	1.203,8	1.174,8	1.277,5	1.288,2	1.257,9	1.167,6	1.266,9	1.299,0	1.270,4
PR	80,4	78,0	78,0	69,4	65,9	62,6	62,3	57,3	47,2	43,8	41,1
SC	134,0	136,7	140,8	145,0	150,8	154,4	155,9	155,9	153,1	149,6	149,7
RS	942,2	940,3	985,0	960,4	1.060,8	1.071,2	1.039,7	954,4	1.066,6	1.105,6	1.079,6
NORTE/NORDESTE	1.415,6	1.291,3	1.264,8	1.271,9	1.370,0	1.483,8	1.190,3	1.242,2	1.144,0	1.107,1	1.057,4
CENTRO-SUL	2.262,0	1.957,3	1.954,8	1.914,2	2.306,0	2.454,1	1.827,5	1.725,2	1.731,0	1.801,9	1.712,0
BRASIL	3.677,6	3.248,6	3.219,6	3.186,1	3.676,0	3.937,9	3.017,8	2.967,4	2.875,0	2.909,0	2.769,4

FONTE: CONAB (1) Dados Preliminares: sujeitos a mudanças (2) Dados Estimados: sujeitos a mudanças