



Tese de Doutorado

**CONVERSÃO TÉRMICA DE CASCA DE ARROZ À BAIXA
TEMPERATURA: PRODUÇÃO DE BIOÓLEO E RESÍDUO
SÍLICO-CARBONOSO ADSORVENTE**

Juraci Diniz

PPGQ

**Santa Maria, RS, Brasil
29 de julho de 2005**

**CONVERSÃO TÉRMICA DE CASCA DE ARROZ À BAIXA
TEMPERATURA: PRODUÇÃO DE BIOÓLEO E RESÍDUO
SÍLICO-CARBONOSO ADSORVENTE**

**por
Juraci Diniz**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do programa de
Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química
Analítica da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS) como
requisito parcial para obtenção do grau de
Doutora em Química

Santa Maria, RS, Brasil

2005

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
Aprova a Tese de Doutorado

**CONVERSÃO TÉRMICA DE CASCA DE ARROZ À BAIXA
TEMPERATURA: PRODUÇÃO DE BIOÓLEO E RESÍDUO
SÍLICO-CARBONOSO ADSORVENTE**

elaborada por
Juraci Diniz

como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutora em Química

COMISSÃO EXAMINADORA

Dr. Ayrton Figueiredo Martins (Presidente/Orientador)

Dr. José Luiz Piazza (UCS)

Dr. Sérgio Roberto Mortari (UNIFRA)

Dr. José Neri Gottfried Paniz (UFSM)

Dr. Valderi Luiz Dressler (UFSM)

Santa Maria, 29 de julho de 2005

“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer”. (Albert Einstein)

Dedico à minha família, principalmente aos meus filhos Marlon Rodrigo e Júlio César e à minha mãe, Idite Luiza Simon.

AGRADECIMENTOS

Ao **Prof. Tit. Dr. Ayrton Figueiredo Martins**, pela orientação, ensinamentos. Muito obrigada por tudo.

Ao **Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria** pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao **Prof. Dr. Klaus Albert**, da Alemanha, pela realização da espectroscopia no estado sólido.

Ao **Prof. Dr. Ernest A. Stadlbauer** e ao mestre **Sebastian Bojanawski**, da Alemanha, pela realização da análise elementar.

Ao **Prof. Dr. José Neri G. Paniz**, pela ajuda. À **Elita Paniz** pelo carinho e amizade.

Aos Professores **Dr^a Tatiana Emanuelli**, **Dr^a Marta Adaime**, **Dr^a Maria Ester Pereira**, **Dr^a Carmen L. B. Guedes**, **Dr. Ervandil C. Costa**, **Dr. Aleir A. F. de Paris**, **Dr. Sérgio L. Jahn**, **Dr. Jair C. C. Freitas**, **Dr. Sérgio R. Mortari**, **Dr. Marcos A. Villetti**, **Dr. Érico M. M. Flores** e **Dr. Valderi L. Dressler** pela colaboração na realização de testes.

À Milênia Agro Ciências de Taquari, nas pessoas da **Dr^a Sandra Palagi** e do doutorando **Manuel F. M. Soares**.

À fábrica de refrigerante Cyrilla, na pessoa do diretor, **Sr. Antonio Gilberto Correa** por ceder material.

À Carbomafra de Curitiba, na pessoa da **Eng^a. Quím. Dirce Maria Golin** pela realização de testes.

Ao Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos, da UFSM, nas pessoas do **doutorando Ricardo Barreto da Silva** e **Dr. Lucio Strazzabosco Dorneles** pelo auxílio prestado.

Aos beneficiadores de arroz **INDUBER** por ceder casca de arroz e **Arroz Tio Urbano**, por permitir acesso à tecnologia de conversão da casca de arroz, gerando energia elétrica.

Aos colegas do **SQIA** pela amizade, convívio e oportunidade de crescimento.

Aos colegas do Laboratório LATER: **Carlinha, Dani, Ana, Ana Paula, João, André, Marcelo e Tiba**, agradeço em especial a cada um pelo carinho recebido e pelo interesse constante em ajudar, pois de uma maneira ou outra todos colaboraram para a realização desta tese.

Ao **Diego**, ao **Édson** e ao **Davi** pela colaboração e, um agradecimento muito especial à **Michele**, ao **Júlio** e à **Prof^a Iara Mafacioli** pela valiosa ajuda, vocês são muito importantes para mim, muito obrigada.

Aos funcionários **Valéria e Ademir**, pelo profissionalismo, competência e amizade.

Em especial, aos filhos **Júlio César** e **Marlon Rodrigo**, pela ajuda, apoio, compreensão e, por entenderem minha ausência.

AGRADECIMENTOS	vi
LISTA DE FIGURAS	xiv
LISTA DE TABELAS	xx
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xxiii
RESUMO	xxvi
ABSTRACT	xxviii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Estrutura do trabalho	1
1.2. Justificativa para o trabalho	2
1.3. Resumo sobre o arroz	3
1.4. Produção de arroz	3
1.5. Processos de conversão termoquímica de biomassa	3
1.6. Casca de arroz: transformando problema em solução	4
1.7. Casca de arroz como biomassa para pirólise e produtos gerados na conversão	6
2.OBJETIVOS	8
2.1. Objetivos Gerais	8
2.2. Objetivos Específicos	8
3. REVISÃO DA LITERATURA	9
3.1. Marco referencial da pirólise	9
3.2. Tecnologia da pirólise.....	9
3.2.1. Tipos de reatores usados para pirólise	10
3.2.2. Classificação da pirólise.....	12
3.3. Composição química da biomassa casca de arroz	13
3.3.1. Celulose	14
3.3.2. Hemicelulose	15
3.3.3. Lignina	16
3.3.4. Sílica	20

3.4.	Caracterização da casca de arroz	20
3.4.1.	Espectro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier para a casca de arroz	20
3.4.2.	Ressonância magnética nuclear de ¹³ C da casca de arroz	21
3.4.3.	Difração de raios-X da casca de arroz	22
3.4.4.	Espectro por fluorescência de raios-X	23
3.4.5.	Composição da casca de arroz obtida por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado e por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica.....	24
3.4.6.	Análise termogravimétrica da casca de arroz	24
3.5.	Princípios da pirólise	25
3.6.	Mecanismo da pirólise	28
3.6.1.	Mecanismo da pirólise proposto por Demirbas	28
3.6.1.1.	Mecanismo proposto para a pirólise da celulose	29
3.6.1.2.	Mecanismo proposto para a pirólise da hemicelulose	30
3.6.1.3.	Mecanismo proposto para a pirólise da lignina	30
3.6.2.	Mecanismo da pirólise proposto por Soltes	32
3.6.3.	Mecanismo da pirólise proposto por Di Blasi	34
3.7.	Parâmetros da pirólise	34
3.7.1.	Taxa de aquecimento e temperatura	35
3.7.2.	Tempo de permanência da biomassa dentro do reator	37
3.8.	Produtos da pirólise	38
3.8.1.	Formação e composição de gases	39
3.8.2.	Rendimento em gases	40
3.8.3.	Composição da fração líquida	45
3.8.4.	Rendimento em fração líquida	49
3.8.5.	Composição do resíduo sólido	56
3.8.6.	Rendimento em resíduo sólido	61
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	67
4.1.	Preparação da biomassa casca de arroz	67

4.2.	Processo de pirólise de casca de arroz à baixa temperatura.....	67
4.3.	Reator utilizado para pirólise de casca de arroz à baixa temperatura ..	68
4.4.	Coleta dos produtos obtidos na pirólise de casca de arroz	68
4.5.	Metodologia para identificação e caracterização de produtos líquidos e sólidos obtidos	70
4.5.1.	Testes de solubilidade dos produtos líquidos	71
4.5.2.	Teor de umidade do bioóleo	71
4.5.3.	Índice de saponificação da fração líquida	72
4.5.4.	Análise elementar do líquido aquoso e do bioóleo	72
4.5.5.	Absorção na região do infravermelho do bioóleo, do óleo diesel, do resíduo sílico-carbonoso e da sílica	73
4.5.6.	Absorção na região do ultravioleta do bioóleo	73
4.5.7.	Ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^1H do bioóleo	73
4.5.8.	Cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massa do líquido aquoso e do bioóleo	74
4.5.9.	Ressonância paramagnética eletrônica do bioóleo	74
4.5.10.	Análise por fluorescência do bioóleo	74
4.5.11.	Poder calorífico da biomassa, do bioóleo e do resíduo sílico-carbonoso.....	75
4.5.12.	Índice de iodo do resíduo sílico-carbonoso	75
4.5.13.	Índices de azul de metileno e de fenazona do resíduo sílico-carbonoso	76
4.5.14.	Testes de adsorção de ácido acético no resíduo sílico-carbonoso	76
4.5.15.	Testes de adsorção de corantes têxteis no resíduo sílico-carbonoso e na sílica calcinada	77
4.5.16.	Testes de adsorção de carboidratos no resíduo sílico-carbonoso e na sílica calcinada	77
4.5.17.	Área superficial BET do resíduo sílico-carbonoso e da sílica.....	78
4.5.18.	Teste Blaine do resíduo sílico-carbonoso e da sílica.....	78
4.5.19.	Teste granulométrico com laser do resíduo sílico-carbonoso.....	79

4.5.20.	Espectroscopia de alta resolução em sólido por ressonância magnética nuclear de ^{13}C e de ^{29}Si do resíduo sílico-carbonoso e da sílica calcinada	79
4.5.21.	Difração de raios-X do resíduo sílico-carbonoso e da sílica	79
4.5.22.	Microscopia eletrônica de varredura do resíduo sílico-carbonoso e da sílica	80
4.5.23.	Caracterização biológica do líquido aquoso e do bioóleo	80
4.5.23.1.	Determinação de DL_{50} em camundongos para o bioóleo	80
4.5.23.2.	Ensaio com <i>Spodoptera frugiperda</i> e <i>Diabrotica speciosa</i> para o bioóleo e fração aquosa.....	81
4.5.23.3.	Ensaio com <i>Anticarsia gemmatalis</i> para o bioóleo.....	81
4.6.	Balanco de massa.....	82
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	83
5.1.	Ensaio preliminares para avaliar a influência de parâmetros na pirólise de casca de arroz	83
5.1.1.	Temperatura da pirólise	84
5.1.2.	Influência da taxa de aquecimento da biomassa	85
5.1.3.	Influência do tempo de permanência da biomassa no reator e influência da temperatura	85
5.1.4.	Influência do diâmetro das partículas de casca de arroz.....	86
5.1.5.	Influência do gás de arraste utilizado na pirólise.....	87
5.1.6.	Resfriamento dos produtos obtidos.....	87
5.2.	Temperaturas de formação dos produtos.....	88
5.3.	Rendimento e formas de coleta dos produtos.....	88
5.4.	Produtos obtidos na pirólise de casca de arroz	90
5.4.1.	Gases da pirólise de casca de arroz	91
5.4.2.	Fração aquosa da pirólise de casca de arroz	93
5.4.3.	Bioóleo obtido na pirólise da casca de arroz.....	94
5.4.4.	Resíduo sílico-carbonoso obtido na pirólise de casca de arroz	95
5.4.5.	Cinza obtida por calcinação do resíduo sílico-carbonoso	97
5.5.	Identificação e caracterização das frações líquidas obtidas	97

5.5.1.	Teste de solubilidade da fração aquosa e do bioóleo	98
5.5.2.	Teor de umidade do bioóleo obtido na pirólise da casca de arroz	99
5.5.3.	Índice de saponificação da fração aquosa e do bioóleo	100
5.5.4.	Análise elementar da fração aquosa e do bioóleo	101
5.5.5.	Análise por FTIR do bioóleo não destilado e do bioóleo destilado obtidos da casca de arroz e do óleo diesel	103
5.5.6.	Análise do bioóleo por espectrofotometria na região do UV.....	105
5.5.7.	Análise por NMR de ^{13}C e ^1H do bioóleo obtido na pirólise	106
5.5.8.	Análise por GC-MS das frações aquosa e bioóleo	107
5.5.9.	Análise por EPR dos bioóleos destilado e não destilado	110
5.5.10.	Análise por fluorescência de bioóleos destilado e não destilado	111
5.5.11.	Poder calorífico da biomassa casca de arroz, do bioóleo e do resíduo sílico-carbonoso obtidos na pirólise da casca de arroz e do óleo diesel	112
5.6.	Identificação e caracterização das frações sólidas obtidas na pirólise ...	114
5.6.1.	Número de iodo do resíduo sílico-carbonoso obtido da casca de arroz e de carvão ativo industrial	114
5.6.2.	Teste de adsorção de azul de metileno no resíduo sílico-carbonoso obtido da casca de arroz e em carvão ativo industrial	115
5.6.3.	Adsorção de ácido acético (Isotermas de Freundlich e de Langmuir) ao resíduo sílico-carbonoso	116
5.6.4.	Adsorção de corantes têxteis no resíduo sílico-carbonoso, na sílica e no carvão industrial	117
5.6.5.	Adsorção de carboidrato no resíduo sílico-carbonoso e na sílica obtidos da casca de arroz e em carvão ativado comercial	119
5.6.6.	Área superficial, BET, e teste Blaine do resíduo sílico-carbonoso e da sílica.....	120
5.6.7.	Espectroscopia de alta resolução em sólidos por NMR de ^{13}C para o resíduo sílico-carbonoso	121
5.6.8.	Espectroscopia de alta resolução em sólidos por NMR de ^{29}Si para o resíduo sílico-carbonoso e para a sílica	122

5.6.9.	Espectro de absorção na região do IR do resíduo sílico-carbonoso, das sílicas calcinada a 500 e calcinada a 1.050 °C	124
5.6.10.	Difração de raios-X do resíduo sílico-carbonoso e da sílica	126
5.6.11.	Microscopia eletrônica de varredura do resíduo sílico-carbonoso e da sílica	128
5.6.12.	Difratometria a laser do resíduo sílico-carbonoso	129
5.7.	Ensaio de toxidez do líquido aquoso e do bioóleo	130
5.7.1.	Determinação da DL ₅₀ do bioóleo em camundongos	130
5.7.2.	Ensaio realizado com <i>Spodoptera frugiperda</i> e <i>Diabrotica speciosa</i> com solução de bioóleo	132
5.7.3.	Ensaio com lagarta da soja, <i>Anticarsia gemmatalis</i> , utilizando soluções da fração aquosa e do bioóleo	132
5.8.	Valor agregado à casca de arroz e aos seus produtos de pirólise.....	133
6.	CONCLUSÕES.....	135
7.	SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DESTE TRABALHO.....	139
8.	REFERÊNCIAS.....	140
9.	ANEXOS.....	149
ANEXO A.	PUBLICAÇÕES E APRESENTAÇÕES RESULTANTES DESTE TRABALHO.....	149
ANEXO B.	EVENTOS IMPORTANTES SOBRE PIRÓLISE.....	154
ANEXO C.	UTILIZAÇÃO DA CASCA DE ARROZ E DE SEUS DERIVADOS SÓLIDOS: RESÍDUO CARBONOSO E SÍLICA.....	155

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Estrutura da celulose, formada por unidades de glicose	14
Figura 2.	Unidades repetitivas básicas da hemicelulose: (a) hexoses e ácido glicurônico e (b) pentoses	16
Figura 3.	Álcoois formadores da molécula de lignina [Amen-Chen, Pakdel & Roy, 2001]	17
Figura 4.	Unidades repetitivas fundamentais da lignina: (H) <i>p</i> -hidroxifenil propano, (G) guaiacil e (S) siringil, que têm sua origem na polimerização desidrogenativa dos álcoois [Saliba, Rodriguez & Moraes, 2001]	18
Figura 5.	Estrutura da lignina e compostos modelo obtidos por NMR de ¹³ C [Moraes, 1992] encontrados na madeira moída da Faia, <i>Fagus silvatica</i>	19
Figura 6.	Espectro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier para casca de arroz [Tarley & Arruda, 2004]	21
Figura 7.	Espectro de NMR de ¹³ C da casca de arroz (C) celulose, (L) lignina e (H) grupos acetato de hemicelulose [Tarley & Arruda, 2004]	22
Figura 8.	Difratograma de raios-X da casca de arroz [Tarley & Arruda, 2004].	23
Figura 9.	Espectro por fluorescência de raios-X com identificação de silício, de fósforo e de metais presentes na casca de arroz [Tarley & Arruda, 2004]	23
Figura 10.	Termograma da casca d arroz [Tarley & Arruda, 2004]	25
Figura 11.	Produtos gasosos, líquidos e sólidos obtidos da pirólise de biomassas lignocelulósicas [Rocha, Pérez & Cortez, 2004]	26
Figura 12.	Principais componentes da biomassa lignocelulósica e suas transformações mediante tratamento térmico [Rocha, Pérez & Cortez, 2004]	27

Figura 13.	Mecanismo da pirólise de biomassa [Soltes* & Elder, 1983], adaptada por Rocha, Pérez & Cortez, 2004. *madeira; ** MM, massa molecular	33
Figura 14.	Mecanismo da pirólise proposto por Di Blasi (1992).....	34
Figura 15.	Fração gasosa obtida na pirólise rápida da casca de arroz com aquecimento direto e com tempo de permanência igual a 5 segundos [Lin, Chang & Rei, 1986]	41
Figura 16.	Fração gasosa obtida na pirólise rápida da casca de arroz sem catalisador e com catalisador zeólita ZSM-5 [Williams & Nugranad, 2000]	42
Figura 17.	Rendimento em fração gasosa, obtida da pirólise da palha de colza feita em reator de leito fixo e em batelada, com taxa de aquecimento de 10 e 30 °C min ⁻¹ [Karaosmano, Tetik & Göllü, 1999]	44
Figura 18.	Rendimento em frações líquidas obtidas na pirólise rápida da casca de arroz, sistema em batelada, em reator de leito fixo (a) aquoso e (b) bioóleo [Lin, Chang & Rei, 1986]	50
Figura 19.	Rendimento em fração aquosa e em bioóleo obtidos na pirólise rápida da casca de arroz, sem catalisador [Williams & Nugranad, 2000]	52
Figura 20.	Rendimento em frações líquidas obtidas da pirólise da palha de colza com taxa de aquecimento de 10 e 30 °C min ⁻¹ , (a) fração aquosa (b) bioóleo [Karaosmano, Tetik & Göllü, 1999]	56
Figura 21.	Carvão de madeira [Lohmann, 2001]	58
Figura 22.	Compostos formados após ocorrência de reações secundárias em carvão obtido da pirólise da madeira [Lohmann, 2001].....	58
Figura 23.	Estrutura condensada de carvão obtido na pirólise de madeira a alta temperatura ou sob longo tempo de permanência da biomassa [Lohmann, 2001].....	59

Figura 24.	Esquema da estrutura de carvão ativado [Soares, 2001] adaptado de <i>Stoeckli</i> (1990)	59
Figura 25.	Estrutura de uma camada de carvão ativo com átomos diferentes de carbono (a) na superfície da estrutura e (b) na superfície e inseridos na estrutura [László, Josepovits & Tombácz, 2001].....	60
Figura 26.	Tipos de poros encontrados em adsorvente sólido: (T) transporte, (A) aberto, (F) fechado e (G) gaiola, conforme IUPAC [Soares, 2001]	61
Figura 27.	Rendimento em resíduo carbonoso obtido na pirólise rápida da casca de arroz, com aquecimento direto, sem patamar de temperatura e com patamares e tempo de permanência de 5 s em cada patamar [Lin, Chang & Rei, 1986].....	62
Figura 28.	Rendimento em resíduo carbonoso, obtido da pirólise da palha de colza com taxa de aquecimento de 10 e 30 °C min ⁻¹ [Karaosmano, Tetik & Göllü, 1999]	65
Figura 29.	Sistema de conversão térmica de biomassa à baixa temperatura, (a) vista do forno aberto e vidraria utilizada no processo de pirólise, no resfriamento e no sistema de coleta; (b) fotografia da vista lateral de entrada do forno; (c) fotografia da vista lateral de saída do forno..	68
Figura 30.	Fotografias do sistema de coleta dos produtos da pirólise (a) sistema para coleta fracionada (b) sistema com produtos líquidos coletados separadamente e (c) sistema para coleta em batelada.....	70
Figura 31.	Amostras de bioóleo destilado e não destilado expostas à irradiação (teste de degradabilidade – fotodegradação)	75
Figura 32.	Rendimento médio em frações gasosa (F1), aquosa (F2), oleosa (F3) e sólida (F4) obtidas na pirólise, separando aquoso e oleoso durante o processo (fracionamento bruto ou <i>in situ</i>), por decantação, por centrifugação ou por destilação	90
Figura 33.	Frações gasosa, líquida e sólida, obtidas no processo de pirólise da casca de arroz	91

Figura 34.	Fotografias dos produtos obtidos da pirólise da casca de arroz (a) líquidos após destilação a vácuo, (b) resíduo sílico-carbonoso antes da calcinação e (c) sílica calcinada a 1050 °C.....	91
Figura 35.	Rendimento em gases obtidos na pirólise de casca de arroz em função da taxa de aquecimento, temperatura máxima e tempo de permanência da biomassa (a) 5 min (b) 10 min e (c) 15 min, em cada patamar de temperatura.....	92
Figura 36.	Rendimento em fração aquosa obtida na pirólise de casca de arroz em função da taxa de aquecimento, temperatura máxima e tempo de permanência da biomassa (a) 5 min (b) 10 min e (c) 15 min, em cada patamar de temperatura.....	94
Figura 37.	Rendimento em bioóleo obtido na pirólise de casca de arroz em função da taxa de aquecimento, temperatura máxima e tempo de permanência da biomassa (a) 5 min (b) 10 min e (c) 15 min, em cada patamar de temperatura.....	95
Figura 38.	Rendimento em resíduo sólido (sílico-carbonoso) obtido na pirólise de casca de arroz em função da taxa de aquecimento, temperatura máxima e tempo de permanência da biomassa (a) 5 min (b) 10 min e (c) 15 min, em cada patamar de temperatura.....	96
Figura 39.	Relação H/C e O/C para vários precursores de bioóleo e de carvão, segundo Soares (2001) e para os bioóleos de casca de arroz não destilado e destilado sob pressão atmosférica.....	102
Figura 40.	Espectros de absorção na região do infravermelho dos bioóleos destilado e não destilado e do óleo diesel.....	103
Figura 41.	Espectro de absorção na região do ultravioleta (a) de soluções alcoólicas de bioóleo com diferentes concentrações (b) espectro comparativo entre solução alcoólica de fenol e de bioóleo	105
Figura 42.	Espectro de NMR de ¹³ C do bioóleo obtido na pirólise da casca de arroz	106
Figura 43.	Espectro de NMR de ¹ H do bioóleo obtido na pirólise da casca de arroz	107

Figura 44.	Cromatogramas obtidos por GC-MS do líquido aquoso e do bioóleo.	108
Figura 45.	Espectro de EPR do bioóleo obtido na pirólise da casca de arroz (a) bioóleo destilado à pressão atmosférica (b) bioóleo não destilado....	110
Figura 46.	Análise por fluorescência dos bioóleos, obtidos por pirólise à baixa temperatura de casca de arroz, (CA1) bioóleo não destilado, (CA2) bioóleo destilado à pressão atmosférica.....	112
Figura 47.	Isoterma de adsorção de HAc no resíduo sílico-carbonoso.....	116
Figura 48.	Isotermas de adsorção de ácido acético em resíduo sílico-carbonoso, conforme (a) Freundlich e (b) Langmuir e respectivas linearizações	117
Figura 49.	Espectros de absorvância da solução de corantes (a) ácido vermelho 1 (CAV), (b) amarelo erionyl 2G (CAE), antes e após adsorção em carvão ativado comercial (CAI), resíduo sílico-carbonoso (RSC) e em sílica calcinada (SCal)	118
Figura 50.	Gráfico de adsorção de carboidrato em carvão ativo comercial, usado em uma fábrica de refrigerante; resíduo sílico-carbonoso e sílica calcinada, obtidos na pirólise de casca de arroz	119
Figura 51.	Resultados obtidos na análise da área superficial, BET, do resíduo sílico-carbonoso obtido na pirólise da casca de arroz (a) distribuição do tamanho de poros (b) adsorção e dessorção de gás	120
Figura 52.	Espectro de HR/SSNMR de ^{13}C para o resíduo sílico-carbonoso	122
Figura 53.	Espectro de HR/SSNMR de ^{29}Si para o resíduo sílico-carbonoso	123
Figura 54.	Espectro de HR/SSNMR de ^{29}Si da sílica obtida por calcinação a 500 °C do resíduo sílico-carbonoso da casca de arroz	123
Figura 55.	Espectro de HR/SSNMR de ^{29}Si com CP de sílica obtida por calcinação a 500 °C do resíduo sílico-carbonoso da casca de arroz.	124
Figura 56.	Espectros de FTIR do resíduo sílico-carbonoso, da sílica calcinada a 500 e a 1.050 °C, obtidos da casca de arroz	125
Figura 57.	Difratograma de raios-X do resíduo sílico-carbonoso obtido na pirólise da casca de arroz	126

- Figura 58.** Difratogramas de raios-X da sílica (a) sílica obtida do resíduo sílico-carbonoso calcinada a 500 °C; (b) sílica obtida do resíduo sílico-carbonoso calcinada a 900 °C; (c) sílica obtida por calcinação direta da casca de arroz, sem pirólise, calcinada a 900 °C e (d) sílica obtida do resíduo sílico-carbonoso calcinada a 1.050 °C 127
- Figura 59.** Imagens obtidas pela SEM do resíduo sílico-carbonoso obtido na pirólise da casca de arroz, ampliado conforme indicado: ^a(x 30); ^b(x 50); ^c(x 2.000) 128
- Figura 60.** Imagens obtidas pela SEM da sílica calcinada obtida na pirólise da casca de arroz, ampliado conforme indicado a seguir: ^a(x 80); ^b(x 1.000); ^c(x 3.500) 128
- Figura 61.** Distribuição granulométrica do resíduo sílico-carbonoso obtida por difratometria a laser 130
- Figura 62.** Resultado do efeito da aplicação intraperitoneal de bioóleo de casca de arroz na mortalidade de camundongos, verificada 24 horas após a injeção (a) efeito de uma dose bioóleo (0,169 – 0,796 g kg⁻¹) (b) efeito de duas doses de bioóleo (0,068 – 0,796 g kg⁻¹), com intervalo de 24 horas 131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Tipos de pirólise, classificados de acordo com os parâmetros tempo de permanência, taxa de aquecimento e temperatura, assim como principais produtos obtidos em cada processo utilizado.....	12
Tabela 2.	Composição química da casca de arroz, obtida por análise imediata e por análise elementar. Adaptada de <i>Williams & Nugranad (2000)</i> ; <i>Zanzi (2001)</i> & www.fao.org/decrep/T447OE/4470eOa.htm	14
Tabela 3.	Concentração de metais presentes na casca de arroz determinados por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado e por espectrometria de absorção atômica [Tarley & Arruda, 2004].....	24
Tabela 4.	Rendimento dos produtos líquidos e sólidos obtidos na pirólise de casca de madeira, submetida à diferentes temperaturas e taxas de aquecimento de 7 e de 40 °C min ⁻¹ [Sensöz, 2003]	35
Tabela 5.	Influência da temperatura e da taxa de aquecimento no rendimento dos produtos gasosos, líquidos e sólidos obtidos da pirólise de resíduo de pneu [Williams, Besler & Taylor, 1990].....	37
Tabela 6.	Produtos gasosos obtidos na pirólise rápida da casca de arroz, celulose e lignina [Lin, Chang & Rei, 1986]	41
Tabela 7.	Composição das frações gasosas de resíduos agro-florestais e de pinheiro, obtidos na pirólise lenta, em reator contínuo [Bridgwater & Peacocke, 2000].....	43
Tabela 8.	Produtos líquidos obtidos na pirólise rápida da casca de arroz, celulose e lignina [Lin, Chang & Rei, 1986]	51
Tabela 9.	Rendimentos dos produtos líquidos obtidos da pirólise não catalítica e da pirólise catalítica da casca de arroz segundo Williams & Nugranad (2000) ^a e análise elementar do bioóleo conforme Williams & Horne (1994) ^b	52

Tabela 10.	Principais componentes e intervalos de rendimento dos compostos encontrados na fração líquida obtida na pirólise de biomassa lignocelulósica [www.nest.efei.br]	54
Tabela 11.	Composição química, em óxidos, da cinza de casca de arroz [Della, Kühn & Hotza, 2001; Martins, Soares, Fiorentini, Hoffmann, Portugal & Jahn, 2003].....	64
Tabela 12.	Efeito da temperatura e do tempo de permanência nas características do carvão obtido por pirólise de resíduo de pneu impregnado com KOH [Teng, Lin & Hsu 2000]	66
Tabela 13.	Processo de aquecimento do resíduo sílico-carbonoso para obtenção de sílicas com diferentes graus de cristalinidade, de acordo com a temperatura máxima utilizada	70
Tabela 14.	Influência da temperatura, da taxa de aquecimento, do tempo de permanência e % dos produtos gasosos, líquidos e sólidos obtidos na pirólise da casca de arroz	83
Tabela 15.	Faixas de temperatura, taxa de aquecimento, tempo de permanência nos patamares de temperatura iguais a 100, 200, 300 e 420 °C e frações obtidas, após adequação dos parâmetros avaliados no processo de pirólise da casca de arroz com maior rendimento para o bioóleo.....	86
Tabela 16.	Solubilidade em diferentes solventes da fração aquosa e do bioóleo, obtidos na pirólise de casca de arroz	98
Tabela 17.	Rendimentos das frações gasosa, aquosa, bioóleo e resíduo sílico-carbonoso e teor de umidade dos bioóleos bruto (coletado <i>in situ</i>), decantado, centrifugado e destilado obtidos na pirólise da casca de arroz	99
Tabela 18.	Índice de saponificação da fração aquosa (F2) e do bioóleo (F3) obtidos na pirólise de casca de arroz	100

Tabela 19.	Resultados da análise elementar do líquido aquoso e dos bioóleos destilado à pressão atmosférica e bioóleo não destilado, obtidos na pirólise da casca de arroz, comparados com o bioóleo, obtido por pirólise rápida da casca de arroz [Williams & Nugranad, 2000].....	101
Tabela 20.	Possíveis grupos funcionais encontrados no bioóleo, indicando classes de compostos [Silverstein, Bassler & Morrill, 1994]	104
Tabela 21.	Principais constituintes identificados por GC-MS da fração aquosa e do bioóleo, obtidos na pirólise da casca de arroz	109
Tabela 22.	Poder calorífico superior da casca de arroz, do resíduo sílico-carbonoso e do bioóleo, obtidos na pirólise da casca de arroz.....	113
Tabela 23.	Testes de IN, azul de metileno e fenazona no resíduo sílico-carbonoso, obtido na pirólise da casca de arroz e em carvão ativado comercial	114
Tabela 24.	Porcentagens de adsorção de corantes têxteis em resíduo sílico-carbonoso e sílica calcinada obtidos na pirólise de casca de arroz e em carvão ativo comercial	117
Tabela 25.	Percentagens de sobrevivência da lagarta da soja, <i>Anticarsia gemmatalis</i> , durante as fases larval e pupa, após receber solução com 0,1; 0,2; 0,4 e 0,8% de fração aquosa e de bioóleo	133

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABRACAVE, Associação Brasileira de Carvão Vegetal.

Alten, do inglês, *alternative energy*.

Ar•, radical arila.

ArO•, fenolato.

ASTM, do inglês, *American Society for Testing and Materials*.

AWWA, do inglês, *American Water Works Association*.

BCA, bioóleo de casca de arroz.

BCO, do inglês, *bio-crude oil*.

BET, Brunauer, Emmet e Teller.

CA, casca de arroz.

C.I., do inglês, *Colour Index*.

CP/MAS, do inglês, *Cross Polarisation and Magic Angle Spinning*.

DH₂, doador de hidrogênio.

DL₅₀, Dose Letal, 50%.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.

EPR, do inglês, *Electron Paramagnetic Resonance*.

ETAAS, do inglês, *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*.

F1, fração gasosa.

F2, fração aquosa.

F3, fração oleosa ou bioóleo.

F4, resíduo sílico-carbonoso.

SiCal, sílica calcinada.

FAO, do inglês, *Food and Agriculture Organization*.

FTIR, do inglês, *Fourier Transform InfraRed*.

GC-MS, do inglês, *Gas Chromatography-Mass Spectrometry*.

HATR, do inglês, *Horizontal Attenuated Total Reflectance*.

HHV, do inglês, *Higher Heating Value*.

HNEI, do inglês, *Hawaii Natural Energy Institute*.

HR/SSNMR, do inglês, *High Resolution Solid-State Nuclear Magnetic Resonance*.

ICP-OES, do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*.

IR, do inglês, *Infrared*.

IUPAC, do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*.

IWC, do inglês, *Institute of Wood Chemistry*.

LAPROM: Laboratório de Processamento de Minérios.

LBT, Laboratório de Bioquímica Toxicológica.

LCCR, Laboratório do Centro de Ciências Rurais.

LFQ, Laboratório de Físico-Química.

LMCC, Laboratório de Materiais de Construção Civil.

LME, Laboratório de Microscopia Eletrônica.

LMM, lignina de madeira moída.

LMMM, Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos.

LQESS, Laboratório de Química do Estado Sólido e Superfícies.

LRMN, Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear.

LSQIA, Laboratório do Setor de Química Industrial e Ambiental.

LTA, do inglês, *Linde Type A*.

M, fração com massa molecular elevada.

MAC, Milênia Agro Ciências.

MAS, do inglês, *Magic Angle Spinning*.

NMR ¹³C, do inglês, *Nuclear Magnetic Resonance* de Carbono 13.

NMR ¹H, do inglês, *Nuclear Magnetic Resonance* de Hidrogênio 1.

PAH, do inglês, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*.

R•, radical alquila.

RSC, Resíduo sílico-carbonoso.

SEM, do inglês, *Scanning Electron Microscopy*.

SN, do inglês, *Saponification Number*.

TC, Teor de Carboidrato.

TFK, Tampão Fosfato de Potássio.

TGA, do inglês, *Thermogravimetric Analysis*.

UFRGS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

UNISC, Universidade de Santa Cruz.

USP, Universidade de São Paulo.

UV, do inglês, *Ultraviolet*.

VOC, do inglês, *Volatile Organic Compounds*.

XRD, do inglês, *X-Ray Diffraction*.

XRF, do inglês, *X-Ray Fluorescence*.

ZSM-5, zeólita de aluminossilicato, com elevado teor de silício e baixo teor de alumínio.

CONVERSÃO TÉRMICA DE CASCA DE ARROZ À BAIXA TEMPERATURA: PRODUÇÃO DE BIOÓLEO E RESÍDUO SÍLICO-CARBONOSO ADSORVENTE

O aproveitamento da casca de arroz por meio da conversão térmica à baixa temperatura, agregando-lhe valor econômico através de seus produtos de pirólise, pode representar uma solução para o atual problema ambiental de descarte deste resíduo agrícola.

Casca de arroz seca, triturada e classificada granulometricamente foi submetida à pirólise sob temperatura máxima de 440 °C, em reator em batelada, de leito fixo e em escala de bancada. A conversão térmica foi feita em atmosfera inerte (N₂), que também serviu como gás de arraste e determinante do tempo de permanência dos gases dentro do sistema. Os produtos, após resfriamento na saída do reator, foram coletados e separados em frações para avaliar rendimentos, relacionando-os com os parâmetros previamente estabelecidos. Obtiveram-se produtos gasosos (gases de médio poder calorífico), líquidos (aquoso e bioóleo) e sólidos (resíduo silico-carbonoso e sílica).

Os produtos líquidos e sólidos foram submetidos a vários testes de caracterização. O bioóleo foi analisado pelas técnicas de ressonância magnética nuclear (NMR) de ¹H e ¹³C; cromatografia gasosa capilar acoplada a espectrometria de massa (GC-MS); espectrofotometria de infravermelho (IR) e ultravioleta (UV); espectrofotometria de fluorescência (FS) e ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Foi realizada análise elementar e determinado o poder calorífico superior (HHV) do bioóleo. Amostras de bioóleo e de fração aquosa foram submetidas, também, a testes de biodegradabilidade e toxicidade, com auxílio de cobaias (lagartas e ratos).

O resíduo silico-carbonoso foi submetido a testes de adsorção (ácido acético, corantes têxteis e carboidratos) e de caracterização (número de iodo, de azul de metileno e de fenazona); medida de área (teste BET de Brunauer, Emmet e Teller; teste Blaine); espectrofotometria de infravermelho (IR); difração de raios-X (XRD);

microscopia eletrônica por varredura (SEM); espectroscopia de alta resolução por ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{13}C e de ^{29}Si (HR/SSNMR) e poder calorífico superior (HHV).

A sílica, resultante da calcinação do resíduo sílico-carbonoso foi submetida a testes de adsorção (corantes têxteis e carboidratos) e de caracterização (número de azul de metileno); difração de raios-X (XRD); microscopia eletrônica por varredura (SEM); espectroscopia de alta resolução por ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{29}Si (HR/SSNMR) e teste Blaine.

No estudo da pirólise observou-se que, ao aumentar-se a temperatura do processo, o rendimento em formação de gases também aumenta. A formação de fração aquosa aumenta até temperaturas de processo da ordem de $440\text{ }^{\circ}\text{C}$; acima desta temperatura, há redução do rendimento em fração aquosa, por outro lado, o rendimento de bioóleo cresce até temperaturas de processo de cerca de $420\text{ }^{\circ}\text{C}$; temperaturas mais elevadas reduzem a produção de bioóleo. O rendimento em resíduo sílico-carbonoso diminui continuamente à medida que a temperatura do processo aumenta. O resíduo sílico-carbonoso e a sílica nele contida, mesmo sem tratamento de ativação, possuem propriedades adsorventes.

Verificou-se que, na fração líquida oleosa, predominam compostos oxigenados, principalmente fenóis, destacando-se a presença de funções mistas tais como éteres, ésteres, cetonas, aldeídos, álcoois, entre outros. A presença de tais compostos em sua constituição torna possível a utilização de bioóleo na produção de resinas, em substituição ao fenol petroquímico, como substituto de óleo combustível e como aditivo para o óleo diesel. O elevado número de compostos presentes no bioóleo dificulta a completa identificação e determinação das espécies químicas que o compõem.

O bioóleo obtido (destilado ou não destilado) apresentou baixo teor de umidade. Testes analíticos mostraram que a destilação da fração líquida altera a composição do bioóleo. O aquecimento necessário para a destilação gera radicais livres, reduz o teor de carbono e de hidrogênio e, conseqüentemente eleva o teor de oxigênio. O bioóleo, separado por destilação, apresentou-se altamente viscoso e reativo, polimerizando facilmente em contato com o ar atmosférico.

**CONVERSÃO TÉRMICA DE CASCA DE ARROZ À BAIXA TEMPERATURA:
PRODUÇÃO DE BIOÓLEO E RESÍDUO SÍLICO-CARBONOSO ADSORVENTE**
(THERMAL CONVERSION OF RICE HUSKS AT LOW TEMPERATURE: PRODUCTION OF BIO-OIL AND
RESIDUAL SILICA-CARBONOUS ADSORBENT)

The exploitation of rice husks through thermal conversion at low temperature, adding economical value through its pyrolysis products, may represent a solution to the current environmental problem of discharging this agricultural residue.

Dry, ground and granulometrically classified rice husks were submitted to pyrolysis at bench scale, in a fixed bed reactor, at a maximum temperature of 440 °C. The thermal conversion was made in an inert atmosphere (N₂) that also served as a dragging gas, determining the time of permanence of the gases inside the system. The products, after cooling in the reactor exit, were collected and separated in fractions, to evaluate yields related to the previous established parameters. Gaseous products (gases of mean heat value), liquids (aqueous and bio-oil) and solids (silicon-carbonous residues) were obtained.

The solid and liquid products were submitted to many characterization tests. The bio-oil samples were analyzed by techniques of Nuclear Magnetic Resonance (NMR) of ¹H and ¹³C; Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC-MS); Infrared (IR) and Ultraviolet (UV) Spectrophotometry; Fluorescence Spectrophotometry (FS) and Electronic Paramagnetic Resonance (EPR). Elemental analysis was done and the High Heating Value (HHV) was determined. Bio-oil and aqueous fraction were also submitted to tests of biodegradability and toxicity with the aid of test animals (mice and lizards).

The silica-carbonous residue was submitted to adsorption tests (acetic acid, textile dyes and carbohydrates) and characterization (iodine-methylen blue- and phenazone-number); BET analysis; Blaine test; IR Spectrophotometry; X-Ray Diffraction (XRD); Scanning Electronic Microscopy (SEM); High Resolution Spectroscopy of Solid-

State Nuclear Magnetic Resonance of ^{13}C and ^{29}Si (HR/SSNMR) and High Heating Value (HHV).

The silica, resultant from calcination of silica-carbonous residue was also submitted to adsorption tests (textile dyes and carbohydrates) and characterization (methylene blue-number); X-ray Diffraction (XRD); Scanning Electronic Microscopy (SEM); High Resolution Spectroscopy of Solid-State Nuclear Magnetic Resonance in the of ^{29}Si (HR/SSNMR) and Blaine test.

In the pyrolysis study it was observed that, with the rising of the process temperature, the yield of the gases formed also increases. The aqueous fraction formation rises with the temperature up to 440 °C; above such a temperature, there is a reduction on the aqueous fraction. Yet the bio-oil production rises up to the temperature of 420 °C, higher temperatures than this reduce the bio-oil production. The yield on silica-carbonous residue decreases continually as the process temperature increases. The silicon-carbonous residue and the silica has adsorbent properties.

It was determined that in the liquid oily fraction oxygenated compounds predominate, mainly phenols, highlighting the presence of mixed function showing ethers, esters, ketones, aldehydes, alcohols, among others. The presence of such compounds in its constitution allows the use of bio-oil in the production of resins, replacement of the petrochemical phenol, as a substitute for fuel oil and as an additive for diesel oil. The high number of compounds present in the bio-oil makes the identification and determination of chemical species a task beyond the objective of this paper.

The bio-oil obtained (distilled or not distilled) presented low text of humidity. Analytical tests had shown that the distillation of the liquid fraction modifies the composition of the bio-oil. The necessary heating for the distillation generates free radicals, reduces the carbon text and the hydrogen and, consequently it rises the oxygen text. The bio-oil, separated for distillation, was presented highly viscous and reactive, polymerizing easily in contact with atmospheric air.

1.1. Estrutura do trabalho

Este trabalho encontra-se dividido em três partes:

- Compreensão dos fundamentos da pirólise à baixa temperatura em escala de bancada, usando reator em batelada e de leito fixo.
- Adequação de parâmetros de processo para maximizar o rendimento de bioóleo e de resíduo sílico-carbonoso.
- Caracterização e identificação dos produtos líquidos e sólidos obtidos.

A primeira parte do trabalho constituiu-se em pesquisar a biomassa e acompanhar cada experimento observando a influência de cada parâmetro previamente estabelecido no rendimento das frações.

O primeiro parâmetro avaliado foi a temperatura. Escolheu-se o patamar de máxima temperatura que gerou maior rendimento de bioóleo. Em seguida, avaliou-se a influência da taxa de aquecimento e o tempo de permanência da biomassa. Foram estabelecidas várias taxas de aquecimento e patamares de temperatura e o melhor tempo de permanência da biomassa em cada patamar previamente programado. Assim, foi escolhido o melhor tempo de permanência da biomassa dentro do reator. O próximo parâmetro avaliado foi o diâmetro das partículas, seguido pelo fluxo do gás de arraste e inertização, no caso N_2 , que determinou o tempo de permanência dos gases dentro do reator. Por último foi avaliado o sistema de resfriamento, responsável pela condensação de vapores e impedimento da continuidade de reações.

Testados os parâmetros, foram escolhidos aqueles que levaram a atingir os objetivos propostos, ou seja, obter maior rendimento de bioóleo e resíduo sílico-carbonoso.

A última etapa do trabalho foi a caracterização dos produtos líquidos e sólidos e, dentro do possível, a identificação de compostos presentes na fração líquida, aquosa e bioóleo. Para isso utilizaram-se diversas técnicas analíticas.

1.2. Justificativa para o trabalho

O aproveitamento de resíduos agrícolas como a casca de arroz, vem se tornando cada vez mais atrativo e interessante. Fontes de energias alternativas e renováveis (biomassa) vão, cada vez mais, ganhando espaço e despertando interesse em vários segmentos da sociedade. Um dos muitos motivos que está levando pesquisadores a estudar o aproveitamento de resíduos é porque o elevado consumo de recursos energéticos derivados do petróleo conduz a um aumento do efeito estufa.

Na pirólise de biomassa, ocorre a geração de elevado número de compostos químicos que podem atuar como insumos para a indústria química ou servir como substitutos para derivados de petróleo. A produção de combustíveis contribui para a redução da emissão de gás carbônico (CO_2) - na combustão de biocombustíveis a quantidade de CO_2 liberada equivale à quantidade de CO_2 que foi retirada da atmosfera durante o crescimento da planta. A simplicidade do processo também é vantajosa podendo ser conduzido autotermicamente, uma vez que, gases gerados no próprio processo podem ser utilizados para aquecimento do sistema, que apresenta balanço energético positivo, produzindo mais energia do que consome. Até $280\text{ }^\circ\text{C}$ o processo é endotérmico, quando passa a ser exotérmico. Por último, o aproveitamento de resíduos agrícolas pode contribuir para a mitigação de problema ambiental e ainda, para a geração de emprego e renda.

Ademais, a energia proveniente da biomassa é considerada durável, uma vez que se pode garantir seu ciclo, e, também, renovável, no sentido de que toda energia obtida da biomassa vem de processos biológicos que utilizaram energia solar.

Utilizar casca de arroz, em processos de conversão térmica, é duplamente interessante, pois contribui para a preservação do meio ambiente ao mesmo tempo em que pode gerar lucro e empregos.

A pirólise é também um dos processos de destinação final de resíduos sólidos mais eficiente que já foi descoberto pelo homem.

1.3. Resumo sobre o arroz

O arroz (*Oryza sativa*) é uma gramínea que requer intensa irradiação solar para seu desenvolvimento. Seu cultivo é tão antigo quanto a própria civilização. No entanto, a data e o local exatos da sua origem não são precisos. Evidências arqueológicas atestam a existência do arroz na China e na Índia há mais de 7.000 anos.

Alguns autores apontam o Brasil como o primeiro país a cultivar este cereal no continente americano. A prática da orizicultura de forma organizada e racional aconteceu em meados do século XVIII e, daquela época até a metade do século XIX, o país foi um grande exportador de arroz.

Após a colheita e a limpeza, o arroz é transportado para indústrias beneficiadoras onde é submetido a processo de descascamento, que consiste na separação da casca, do farelo e do grão. Aproximadamente 20% do total de arroz corresponde à casca.

1.4. Produção de arroz

O arroz é o segundo cereal mais produzido no mundo, superado apenas pelo trigo; é consumido por 2/3 da população mundial. Cerca de 90% da produção mundial de arroz ocorre em países em desenvolvimento. A produção mundial de arroz é de 590 Mt a⁻¹ (590 milhões de toneladas por ano), dos quais, 20% (118 Mt a⁻¹) constituem a casca residual e, deste resíduo, por sua vez, aproximadamente 20% (23 Mt a⁻¹) é sílica. O Brasil produz 11 Mt a⁻¹ (2,2 Mt casca a⁻¹ e 0,44 Mt sílica a⁻¹) e ocupa a posição de 9º maior produtor mundial de arroz. No estado do RS, a produção é de cerca de 5,5 Mt a⁻¹ (1,1 Mt casca a⁻¹ e 0,22 Mt sílica a⁻¹).

1.5. Processos de conversão termoquímica de biomassa

Os principais processos termoquímicos, que utilizam biomassa em suas

conversões, são a combustão direta, a gaseificação, a liquefação e a pirólise.

Na *combustão direta*, utiliza-se temperatura elevada (800 a 1.000 °C) para converter energia química em energia calorífica [Bridgwater, 2003].

Na *gaseificação*, a matéria orgânica (biomassa), submetida a elevadas temperaturas, 700 a 900 °C, é total ou parcialmente transformada em gases, cujos principais componentes são: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrogênio (H₂) e, dependendo das condições, metano (CH₄), outros hidrocarbonetos leves, nitrogênio (N₂) e vapor de água, em diferentes proporções [Piffer, 2005].

A *liquefação* é um processo de produção de combustíveis líquidos por meio de conversão de biomassa triturada, em presença de um catalisador e de hidrogênio, a altas pressões (150 a 250 atm). A temperatura varia de 300 a 350 °C. Obtém-se líquido viscoso que pode ser utilizado como combustível em fornos [Demirbas, 2000].

O processo de *pirólise* consiste na decomposição química de biomassa, pelo calor, na ausência de ar. É um processo constituído por uma série de reações complexas, com produção de vapores condensáveis e não condensáveis e resíduo sólido. O calor fraciona a estrutura molecular da biomassa, liberando compostos de carbono na forma líquida, sólida e gasosa, que poderão ser utilizados como combustíveis ou insumos químicos.

A pirólise é um processo que tem como uma de suas principais aplicações o tratamento e a destinação final de resíduos orgânicos, sendo energeticamente auto-sustentável, não necessitando aporte de energia externa, o que desperta grande atenção e a faz tão fascinante do ponto de vista científico e prático [Bridgwater & Peacocke, 2000].

1.6. Casca de arroz: transformando problema em solução

O descarte da casca de arroz é um sério problema, requerendo especial atenção. Devido às suas propriedades (difícil decomposição), sua constituição (altamente fenólica) e à enorme quantidade de casca de arroz gerada anualmente, o descarte descuidado poderá causar graves danos ao meio ambiente.

A casca de arroz é dura, fibrosa e apresenta natureza abrasiva, que a torna resistente ao desgaste e, quando a degradação ocorre, acaba contribuindo para a geração de solo arenoso e de pouca produtividade. Sua baixa propriedade nutritiva e elevado teor de sílica a tornam imprópria para consumo animal, não podendo ser utilizada na produção de ração.

Existem razões suficientes para se investir na pesquisa e no desenvolvimento de tecnologia que faça uso de resíduos, cujo descarte é problemático. A exploração do potencial da casca de arroz vem recebendo crescente atenção, porém, em nível mundial, o investimento ainda não pode ser considerado significativo.

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 energéticos derivados do petróleo, tornando-se 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.

Existe, hoje, forte pressão por parte de ambientalistas, pela substituição de combustíveis fósseis por combustíveis renováveis, objetivando diminuir a poluição causada pela emissão de gases de efeito estufa. Da mesma forma, também, preocupa, o problema da geração excessiva e deposição de resíduos agrícolas e florestais.

Além da poluição ambiental gerada pelos combustíveis derivados do petróleo, tem-se, também, uma crescente escassez deste produto. A diminuição na disponibilidade de petróleo - combustíveis e matéria-prima para a indústria química-petroquímica – leva à contínua elevação dos preços.

Assim, o descarte equivocado da casca de arroz no ambiente gera problemas, sendo que o seu aproveitamento econômico, transforma estes problemas em solução.

1.7. Casca de arroz como biomassa para pirólise e produtos gerados na conversão

O uso da casca de arroz como biomassa para pirólise (conversão térmica à baixa temperatura) torna-se uma opção atrativa em diversas regiões brasileiras, principalmente no estado do RS, responsável por cerca de 50% de todo arroz produzido no Brasil [www.irga.rs.gov.br/].

A casca de arroz constitui fonte de matéria-prima de fácil obtenção e manuseio, sem custo, renovável e amplamente disponível. Estes fatores a tornam adequada a diversos usos, entre os quais, o insumo de pirólise.

Na pirólise, são produzidos, **gases** de médio poder calorífico, que podem ser reinjetados/utilizados no processo; **fração líquida aquosa**, de onde podem ser recuperados vários produtos químicos de interesse industrial; **bioóleo**, pró-aditivo do óleo diesel; fonte de insumos para a indústria química e petroquímica; **resíduo sílico-carbonoso**, com propriedades adsorventes, de amplo emprego na indústria química e alimentícia, e, do qual, após descarte como adsorvente poderá ainda ser extraída **sílica** de alta pureza. O bioóleo é viscoso, muito oxigenado e constituído por grande número de compostos, entre os quais, muitos fenóis.

Os parâmetros operacionais do processo de pirólise, tais como temperatura, taxa de aquecimento e tempo de permanência, podem ser adequados de acordo com os objetivos preestabelecidos, gerando produtos e rendimentos diferenciados.

O reator pirolítico pode ser alimentado com resíduos de origem florestal, agrícola e industrial, como serragem, casca e galhos de madeira; palha e casca de arroz, de trigo, de soja, de milho, de feijão, de girassol; bagaço de cana; casca de coco; caroço de pêssago, de abacate; sobras de indústrias automobilísticas, de processamento de plásticos; lixo urbano, entre tantos outros resíduos.

Quando o reator pirolítico é alimentado com biomassa, o aquecimento provoca a quebra e a conversão das macromoléculas constituintes (celulose, hemicelulose e lignina) originando produtos que podem ser gases, líquidos ou sólidos.

O tipo de pirólise depende dos parâmetros de reação empregados, sendo que a maioria dos trabalhos publicados refere-se à pirólise rápida, a altas temperaturas.

Este trabalho consiste em um estudo das transformações físico-químicas e estruturais sofridas pela casca de arroz submetida a tratamento térmico, em atmosfera inerte, a baixa temperatura. Para tanto, foram aplicadas várias técnicas de caracterização dos produtos obtidos.

Optou-se por trabalhar com baixa temperatura, por ser este tipo de pirólise pouco explorado e por se tratar de um processo energeticamente auto-sustentável – seu balanço de energia é positivo. Fazer a conversão da casca, próximo ao local onde ocorre o beneficiamento do arroz torna-se extremamente importante, uma vez que o transporte da casca de arroz representa uma etapa altamente problemática, pois sua baixa densidade torna o volume muito grande e transportá-la não é economicamente vantajoso. No entanto, os produtos líquido e sólido (bioóleo e resíduo sílico-carbonoso), resultantes da pirólise podem ser facilmente transportados ou estocados [González, Encinar, Canito, Sabio & Chacón, 2003; Rocha, Pérez & Cortez, 2004].

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

Desenvolver o processo de pirólise de casca de arroz à baixa temperatura, em reator de leito fixo, com alimentação em batelada e sob atmosfera inerte. Utilizar resíduos agro-florestais e, assim, contribuir para a redução do impacto ambiental causado pelo descarte dos mesmos preservando o meio ambiente.

Mostrar que é possível contribuir para a redução de resíduos poluentes na natureza, utilizando-os como matéria-prima para a geração de outros materiais ou para o aquecimento do próprio processo de pirólise, agregando valor ao resíduo.

2.2. Objetivos Específicos

Testar a influência da temperatura, da taxa de aquecimento, da vazão de gás de arraste e do tempo de permanência da biomassa no rendimento dos produtos, de forma a obter-se os melhores rendimentos na geração de bioóleo e de resíduo sílico-carbonoso.

Caracterizar e identificar os produtos sólidos e líquidos obtidos no processo de pirólise de casca de arroz à baixa temperatura, através de testes analíticos e físico-químicos.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Marco referencial da pirólise

O ácido pirolenhoso extraído de madeira já foi utilizado como fluido embalsamador em múmias egípcias. No entanto, não se tem registro de como o mesmo foi extraído.

Até o século XIX, a única maneira de obter metanol e ácido acético era por meio de pirólise. Durante muito tempo, o mais importante em conversão termoquímica era a obtenção de gases e carvão; produtos líquidos eram considerados de pouca utilidade [Maggi & Delmon, 1994].

Os primeiros experimentos, envolvendo pirólise, com o objetivo de produzir combustível líquido a partir de biomassa, ocorreram na Europa em 1970. Desde então, foram desenvolvidos vários tipos de reatores, com diferentes tecnologias [Bridgwater & Peacocke, 2000]. A composição química da biomassa constitui um fator fundamental na geração dos produtos de pirólise, sendo os rendimentos influenciados pelo tipo de biomassa e pelos parâmetros empregados na pirólise.

Registro de descrição de reatores e experimentos pirolíticos constam na literatura há menos de quatro décadas [Chiaramonti, Bonini, Fratini, Tondi, Gartner, Bridgwater, Grimm, Soldaini, Webster & Baglioni, 2003].

3.2. Tecnologia da pirólise

A configuração do reator determina a taxa de alimentação e o modo de aquecimento e de transferência de calor durante o processo de pirólise. Diferentes tecnologias de pirólise são, atualmente, testadas em vários países.

3.2.1. Tipos de reatores usados para pirólise

A escolha do reator é um fator importante nos processos químicos que acontecem. Alguns tipos de reatores já foram testados no mundo para realizar pirólise [Rocha, Olivares, Mesa, Cortez, Seye & Brossard, 2002], seja em escala de bancada, piloto ou industrial.

Os reatores podem ser classificados, de maneira geral, em:

Reator de sistema em batelada.

Reator de sistema contínuo.

Sistema em batelada: o reator é carregado com uma quantidade determinada de biomassa. A pirólise é efetuada e os produtos são removidos. O tempo de permanência dos vapores das reações está diretamente ligado à vazão do gás de arraste que passa pelo sistema. A operação em batelada também é chamada de descontínua porque as condições variam e o regime é transiente, ou não permanente. Este sistema é utilizado para pequenas quantidades de biomassa.

Sistema contínuo: neste reator, a biomassa flui e os produtos saem continuamente, sendo que os reagentes (biomassa) e produtos deslocam-se juntos. As condições operacionais do sistema não variam; o regime é permanente [www.engenovo.com.br/pt/artigostecnicos/fer.pdf].

Os reatores, tanto o de sistema em batelada como o de sistema contínuo, podem apresentar leito fixo ou fluidizado.

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 do gás de arraste determina o tempo de permanência dos vapores na zona aquecida.

Reator de leito fluidizado: após a secagem, a biomassa, de granulometria controlada, é aquecida a altas temperaturas, na ausência de ar; as partículas são suspensas em fluxo de gases em turbulência (fluidizado) e os produtos são coletados sob resfriamento [McAllister, 1997]. A boa mistura de sólidos conduz a uma eficiente

transferência de calor, uniformidade de temperatura e facilidade de controle do processo. Este tipo de leito é mais utilizado em sistema contínuo, embora também possa ser usado sistema em batelada.

O leito fluidizado é a tecnologia mais utilizada para realizar pirólise rápida de materiais lignocelulósicos. O grupo de trabalho da Universidade de Waterloo no Canadá desenvolveu processo homônimo de pirólise rápida, que se baseia em leito borbulhante. Esta tecnologia tem sido aplicada em outros laboratórios, com capacidades de alimentação do reator de 100 g h^{-1} a 250 kg h^{-1} .

A empresa Wellman, na Inglaterra, possui reator deste tipo com capacidade de processamento para 250 kg h^{-1} de biomassa. Com a mesma tecnologia, também existem os reatores de 75 kg h^{-1} e 400 kg h^{-1} (em construção) da empresa Dynamotive no Canadá. No Instituto de Química da Madeira (IWC), em Hamburg, Alemanha, este tipo de sistema foi testado usando-se 100 kg h^{-1} de biomassa.

A companhia Unión Fenosa possui uma planta instalada em Meirama, Espanha, com capacidade para 250 kg h^{-1} , unidade integrada a um projeto de pesquisa da União Européia. Os gases são queimados e o calor liberado é usado para secagem da matéria-prima. Os óleos são coletados por meio de resfriamento rápido com vários trocadores de calor situados na saída dos produtos para obter várias frações de líquidos sendo que o calor liberado é utilizado para secagem da matéria-prima [Boukis, 1994].

No Brasil, existe, hoje, uma planta piloto de reator em leito fluidizado instalada na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), SP, sendo este o primeiro reator de pirólise rápida de biomassa para produzir bioóleo instalado no Brasil [Rocha, Pérez & Cortez, 2004]. A escolha do reator muitas vezes recai na tecnologia de leito fluidizado devido à sua versatilidade e custos atrativos de implantação [www.nest.efei.br]. Na última década, foram testados vários reatores em diferentes locais do mundo, Finlândia, Reino Unido, Holanda, Inglaterra, EUA, Canadá [Rocha, Pérez & Cortez, 2004; Roy, Mori & Dubé, 1997].

3.2.2. Classificação da pirólise

Para qualquer tipo de pirólise o princípio é sempre o mesmo: a biomassa é aquecida em atmosfera inerte, originando gases, bioóleo e resíduo carbonoso.

O tempo de permanência e a taxa de aquecimento originam diferentes classificações para a pirólise, tais como, lenta, rápida e ultra-rápida (Tabela 1) [www.fao.org/docrep/T4470E/4470eOa.htm].

Tabela 1. Tipos de pirólise, classificados de acordo com os parâmetros tempo de permanência, taxa de aquecimento e temperatura, assim como principais produtos obtidos em cada processo utilizado.

Processo	Tempo permanência	Aquecimento	Temperatura (°C)	Produto
Carbonização	vários dias	muito lento	400	carvão
Pirólise lenta	5 a 30 min	lento	500	gás, bioóleo e carvão
Pirólise rápida	0,5 a 5 s	muito rápido	650	bioóleo
Pirólise ultra-rápida	< 0,5 s	muito rápido	1.000	gás e líquidos

Pirólise lenta: utiliza baixa taxa de aquecimento, com tempo de permanência de 5 a 30 min em cada patamar de temperatura. O número de patamares estabelecidos e o tempo de permanência em cada patamar irão determinar o tempo necessário para completar todo processo, que poderá ser de algumas horas. A temperatura máxima utilizada é de aproximadamente 500 °C, amplamente empregada quando se objetiva obter produtos sólidos. Reações secundárias ocorrem e dependem do tempo de permanência da biomassa e dos vapores gerados no processo. O sistema é aquecido através de corrente elétrica ou pela combustão direta da própria biomassa ou pelos gases combustíveis gerados na pirólise. Geralmente, é realizada em reator de leito fixo.

Pirólise rápida: caracteriza-se pela elevada taxa de aquecimento, (até 2.000 °C min⁻¹) e reduzido tempo de permanência em cada patamar (0,5 a 5 s) e reduzido número de patamares. Este processo também poderá ocorrer programando-se apenas as temperaturas inicial e final, sem tempo de permanência, da biomassa, em patamares

de temperaturas intermediárias. A temperatura utilizada é de aproximadamente 650 °C. É muito empregada quando se pretende maximizar o rendimento de produto líquido.

Pirólise ultra-rápida: empregada quando se deseja evitar reações paralelas entre os produtos primários. Neste tipo de pirólise, a temperatura é elevada, entre 900 a 1.000 °C. A taxa de aquecimento é muito alta, podendo ser de até 10.000 °C min⁻¹, enquanto que o tempo de permanência, em patamar de temperatura intermediária, quando ocorrer, será inferior a 0,5 s. Este tipo de pirólise é bastante utilizado quando se pretende transformar biomassa em gases e em substâncias líquidas [www.fao.org/docrep/T4470E/4470eOa.htm].

A proporção entre produtos gasosos, líquidos e sólidos depende do tipo de pirólise empregado, logo, depende dos parâmetros de reação. Produtos obtidos por pirólise rápida e por pirólise lenta diferem quanti, quali e quimicamente. O tipo e características físico-químicas da biomassa são variáveis que também influenciam as propriedades e rendimentos dos produtos.

3.3. Composição química da biomassa casca de arroz

A composição 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. Geralmente, os índices de umidade, teor de cinzas, percentagens de carbono, hidrogênio, oxigênio e outros elementos são determinados através de análises específicas.

A análise química primária pode ser de dois tipos: imediata (ou aproximada) e elementar. Na análise imediata ou aproximada são determinados: umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo (este último por diferença). A análise elementar fornece o percentual em peso de carbono, hidrogênio e oxigênio, podendo ainda indicar as quantidades de nitrogênio, enxofre e cinzas da biomassa, em base seca, conforme mostrado na Tabela 2 [Williams & Nugranad, 2000; Zanzi, 2001 & www.fao.org/docrep/T4470E/4470eOa.htm].

Tabela 2. Composição química da casca de arroz, obtida por análise imediata e por análise elementar. Adaptada de *Williams & Nugranad (2000); Zanzi (2001) & www.fao.org/docrep/T4470E/4470eOa.htm*.

Análise imediata % (m/m)	Williams Nugranad	Análise elementar % (m/m)	Williams Nugranad	Componente % (m/m)	Williams Nugranad	Zanzi	FAO	Média
Voláteis	59,5	Carbono	44,6	Celulose	34,4	31,3	30,0	31,9
Umidade	7,9	Hidrogênio	5,6	Hemicelulose	29,3	24,3	25,0	26,2
Minerais	17,1	Oxigênio	49,3	Lignina	19,2	14,3	12,0	15,2
C fixo	15,5			Cinza	17,1	21,7	16,0	18,3
				Extrativos		8,4	17,0	8,4

CA = casca de arroz

3.3.1. Celulose

A celulose (Figura 1) é o constituinte normalmente encontrado em maior abundância nas biomassas. É a substância formadora da estrutura esquelética da planta, consistindo em um polímero formado por unidades de glicose ($C_6H_{12}O_6$) conectadas através de ligações químicas envolvendo átomos de oxigênio (ligação denominada β -glicosídica) [Freitas, 2000].

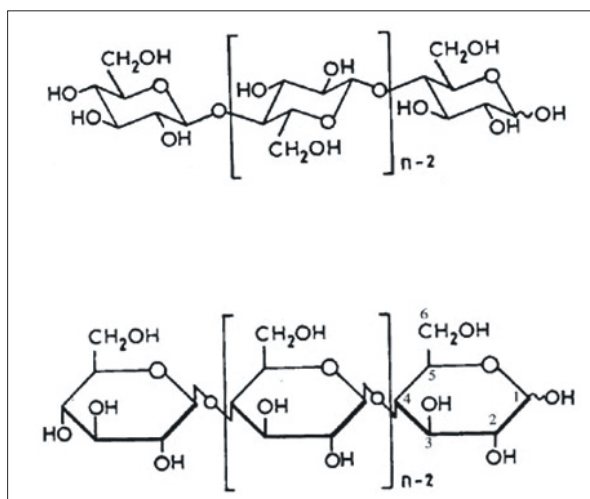


Figura 1. Estrutura da celulose, formada por unidades de glicose.

O grau de polimerização da celulose pode atingir valores da ordem 7.000 a 10.000 monômeros por molécula, o que lhe confere elevada massa molecular.

Todos os carboidratos presentes nas biomassas (celulose, hemicelulose e outros, como substâncias pécnicas) costumam ser reunidos sob o termo holocelulose. A decomposição da celulose ocorre entre 240 e 400 °C [Freitas, 2000].

Um formato tipo fita, de celulose é estabelecido por ligações de hidrogênio entre o oxigênio de uma glicose e a hidroxidila do carbono 3 do monômero adjacente. As moléculas de celulose podem se alinhar lado a lado com cadeias adjacentes estendidas na mesma direção, formando as micelas. As micelas podem, através de pontes de hidrogênio, ligarem-se entre si, formando as microfibrilas. Estas, por sua vez, tornam a se alinhar lado a lado para formar as macrofibrilas. Estas se agregam lado a lado constituindo as fibras, as quais, em associação com outros polissacarídeos, desempenham o papel estrutural da parede celular vegetal [Soares, 2001].

3.3.2. Hemicelulose

A hemicelulose é um grupo diversificado de polímeros, engloba uma série de carboidratos, com uma estrutura química similar à da celulose, mas sendo constituída de outras unidades repetitivas básicas de hexoses (D-glicose, D-manose e D-galactose), pequenas quantidades de ácidos urônicos como ácido glicurônico [Figura 2(a)] e de pentoses (D-xilose e L-arabinose) [Figura 2(b)]. As hexoses e pentoses podem ser representadas, respectivamente, por $C_6H_{12}O_6$ e $C_5H_{10}O_5$ e, normalmente, possuem um grau de polimerização inferior ao da celulose, com 100 a 200 monômeros. A presença de grupos acetato constitui uma característica comum nas variedades de hemicelulose. Decompõe-se, principalmente entre 200 e 260 °C [Freitas, 2000].

Por possuir massa molecular menor, a hemicelulose é muito mais solúvel que a celulose e é mais rapidamente hidrolisada, originando açúcares. É constituída por moléculas essencialmente lineares, porém apresenta ramificações das mais variadas que originam a matriz porosa encontrada ao redor das microfibrilas de celulose.

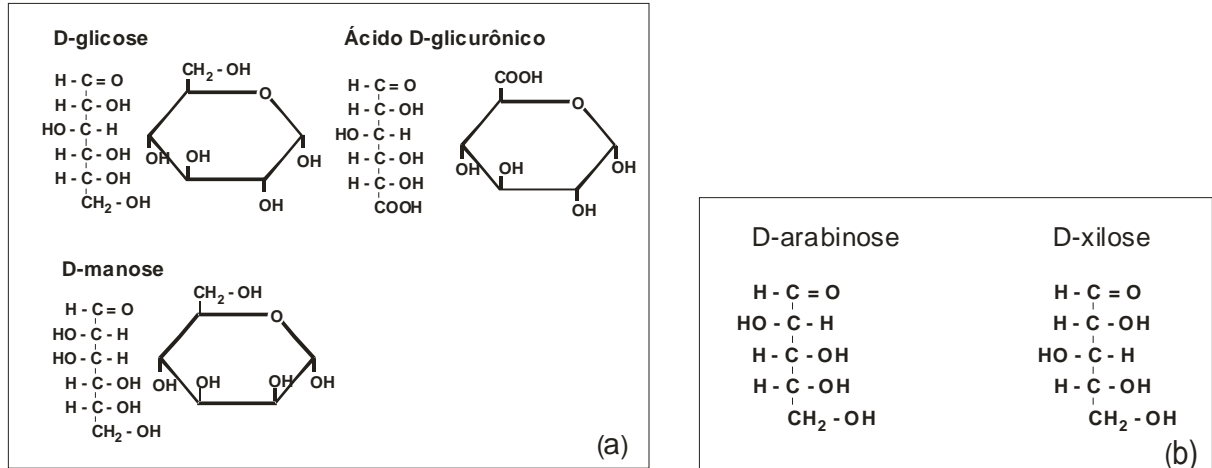


Figura 2. Unidades repetitivas básicas da hemicelulose: (a) hexoses e ácido glicurônico e (b) pentoses

As ligações glicosídicas da hemicelulose quebram facilmente. Apresenta poder calorífico inferior ao da celulose porque possui muitas moléculas de água em sua composição $[C_6(H_2O)_5]_n$ ou $[C_5(H_2O)_4]_n$.

A maioria das hemiceluloses de biomassas duras é formada por xilanas (β -1, 4-glicose-glicose) e cadeias laterais de ácido metil glicurônico, e as hemiceluloses de biomassas moles são formadas principalmente por glicomanoses (manoses). Xiloglicanas e glicomanas são os principais polímeros deste grupo. Xiloglicanas têm uma cadeia tipo espinha de peixe de unidades glico-piranoses $\beta(1\rightarrow4)$ ligadas com unidades de xilose $\alpha(1\rightarrow4)$ ligadas, por sua vez, a ramificações de algumas unidades de glicose [Soares, 2001].

3.3.3. Lignina

A lignina é um polímero que atua como suporte nas paredes da célula, é insolúvel, apresentando peso molecular elevado e muitas ligações cruzadas, características de polímeros termorrígidos. Possui natureza química bem distinta dos carboidratos, sendo caracterizada por uma estrutura preponderantemente aromática. Consiste em um polímero tridimensional formado a partir da condensação de unidades

do tipo fenil-propano, com crescimento aleatório em direção a uma macromolécula com diferentes tipos de ligações entre os monômeros [Freitas, 2000].

A lignina é formada basicamente por três álcoois, p-cumarílico, coniferílico e sinapílico (Figura 3) [Amen-Chen, Pakdel & Roy, 2001]. Possui ligações de diferentes tipos, principalmente éter (C–O–C) e/ou carbono-carbono (C–C). Desidratação da lignina é considerada reação primária e ocorre em torno de 200 °C. Entre 150 e 300 °C ocorre quebra de ligações α e β em éter com radicais arila e alquila. Em torno de 300 °C inicia-se a cisão de cadeias alifáticas laterais aos anéis aromáticos. Finalmente, ligações C–C rompem-se na estrutura da lignina entre 370 e 400 °C. A degradação da lignina é exotérmica [Schniewind, 1989].

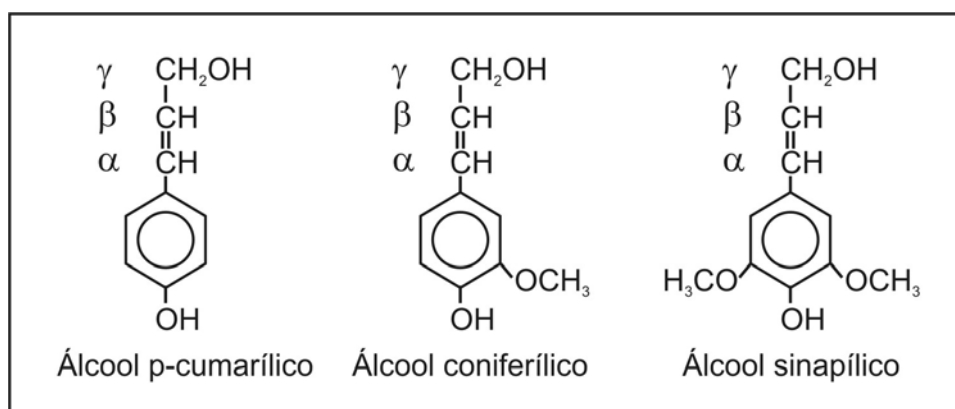


Figura 3. Álcoois formadores da molécula de lignina [Amen-Chen, Pakdel & Roy, 2001].

A quantidade de grupos $-\text{OCH}_3$ depende do tipo de biomassa. As duas principais unidades repetitivas na estrutura da lignina (Figura 4) denominadas guaiacil e siringil, são formadas por C_6C_3 ou C_9 . Acredita-se que a formação da lignina deva-se a um processo de oxidação dos monômeros, resultando num polímero repleto de ligações cruzadas, uma das principais características da lignina. Muitas ligações cruzadas podem ocorrer entre anéis aromáticos ou através de cadeias alifáticas laterais sugerindo não ser possível definir uma única fórmula para a lignina [Soares, 2001].

Entre as unidades básicas de fenil-propenol há vários grupos funcionais, destacando-se aldeídos terminais. Na transformação térmica, a lignina origina principalmente carvão e aromáticos [Lin, Chang & Rei, 1986].

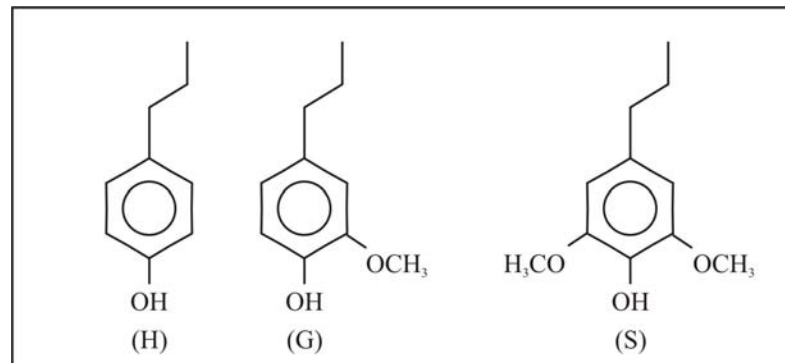


Figura 4. Unidades repetitivas fundamentais da lignina: (H) *p*-hidroxifenil propano, (G) guaiacil e (S) siringil, que têm sua origem na polimerização desidrogenativa dos álcoois [Saliba, Rodriguez & Morais, 2001]

De acordo com as unidades repetitivas, as ligninas são classificadas nos tipos: tipo G, tipo G–S e tipo H–G–S. Nas ligninas de madeira dura predomina o tipo G–S, em madeiras moles predomina o tipo G e em palhas e cascas predomina o tipo H–G–S. Lignina de madeira da Faia, *Fagus silvatica*, moída (LMM), foi caracterizada através de NMR de ¹³C, o que originou uma proposta estrutural para a mesma (Figura 5).

Muitos estudos já foram realizados sobre a lignina, mas, mesmo assim, vários pontos, relativos principalmente a sua estrutura, ainda permanecem em dúvida. Isto decorre da grande diversidade da estrutura das ligninas quando se trata de diferentes espécies vegetais, até mesmo, dentro da mesma espécie, quando são analisadas partes diferentes do vegetal. Já foi observado que eucaliptos cultivados na Europa e no Brasil apresentam diferenças na constituição de suas ligninas, devido, principalmente, às condições de clima e de solo. A lignina é um polímero de constituição difícil de ser estabelecida, por causa não somente da complexidade de sua formação, baseada em unidades fenilpropanóides interligadas por diferentes tipos de ligações, como também porque sofre modificações estruturais durante seu isolamento das paredes celulares [Morais, 1992].

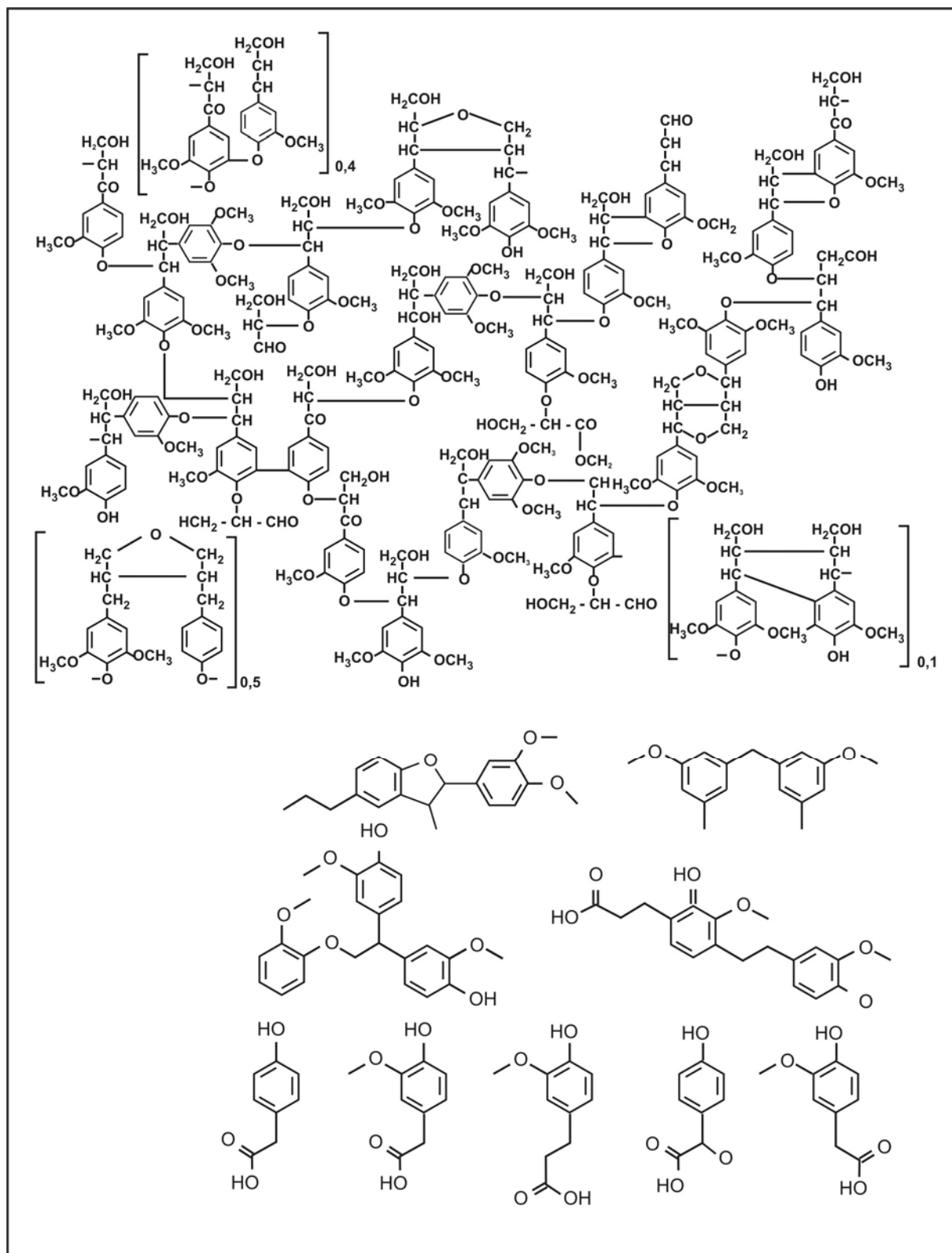


Figura 5. Estrutura da lignina e compostos modelo obtidos por NMR de ^{13}C [Morais, 1992] encontrados na madeira da Faia, *Fagus sylvatica*.

3.3.4. Sílica

O silício absorvido pela planta, é depositado, na forma de sílica, principalmente, na parede celular, aumentando a rigidez da célula [Adatia & Besford, 1986; Lee, Kwon & Park, 1990]; parte encontra-se na planta na forma de sílica-gel, localizando-se principalmente na epiderme. A sílica-gel é um polímero inorgânico que consiste de grupos siloxanos (Si–O–Si) em seu interior e de grupos silanóis (Si–OH) em sua superfície.

A casca de arroz contém sílica na forma amorfa e hidratada ou de opala ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) [Snyder, Jones & Gascho, 1986].

Por meio de análises específicas, foi constatado que os elementos presentes na sílica em maior concentração são oxigênio (26 a 40%) e silício (52 a 73%) sob a forma de óxido de silício [Della, Kühn & Hotza, 2001]. O teor de sílica da cinza de casca de arroz é superior a 90% [Santos, 1997].

3.4. Caracterização da casca de arroz

A composição química e as características morfológicas da casca de arroz foram estudadas por Tarley & Arruda através de diferentes técnicas espectroscópicas e termogravimétricas. Os autores utilizaram casca de arroz triturada, com diâmetro de partículas $\leq 0,355$ mm. A casca de arroz foi submetida a testes de FTIR, NMR de ^{13}C , difração de raios-X, fluorescência de raios-X, ICP OES, ETAAS e TGA [Tarley & Arruda, 2004; Swarup, 1989].

3.4.1. Espectro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier para a casca de arroz

Os grupos funcionais presentes na casca de arroz foram caracterizados por FTIR (Figura 6).

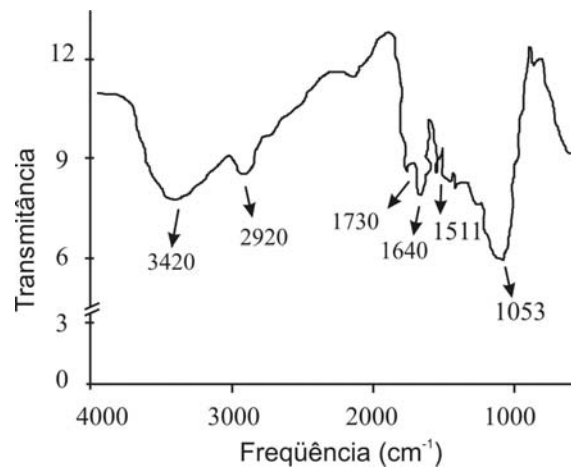


Figura 6. Espectro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier para casca de arroz [Tarley & Arruda, 2004].

São observadas bandas largas entre 3.000 e 3.750 cm^{-1} que indicam presença de grupos $-\text{OH}$ na superfície da casca de arroz [Tarley & Arruda, 2004]. Estes estiramentos ocorrem devido, principalmente, a presença de grupos silanóis ($\text{Si}-\text{OH}$) e à presença de água que se encontra adsorvida na superfície da casca [Kamath & Proctor, 1998].

Estiramentos de grupos metil presentes na lignina estão indicados entre 2.940 e 2.820 cm^{-1} . As bandas situadas a 1.730 e 1.640 cm^{-1} são características de estiramentos carbonil de aldeídos e cetonas. Estes grupos podem estar conjugados ou não conjugados a anéis aromáticos (1.640 e 1.730 cm^{-1} , respectivamente).

As bandas referentes a estiramentos de anéis aromáticos correspondem a 1.511 cm^{-1} , enquanto deformações para ligações $\text{C}-\text{H}$ e $\text{C}-\text{O}$ são observadas de 1.085 a 1.030 cm^{-1} [Tarley & Arruda, 2004].

3.4.2. Ressonância magnética nuclear de ^{13}C da casca de arroz

O espectro de NMR de ^{13}C da casca de arroz (Figura 7) indica a presença das estruturas de celulose, hemicelulose e de lignina.

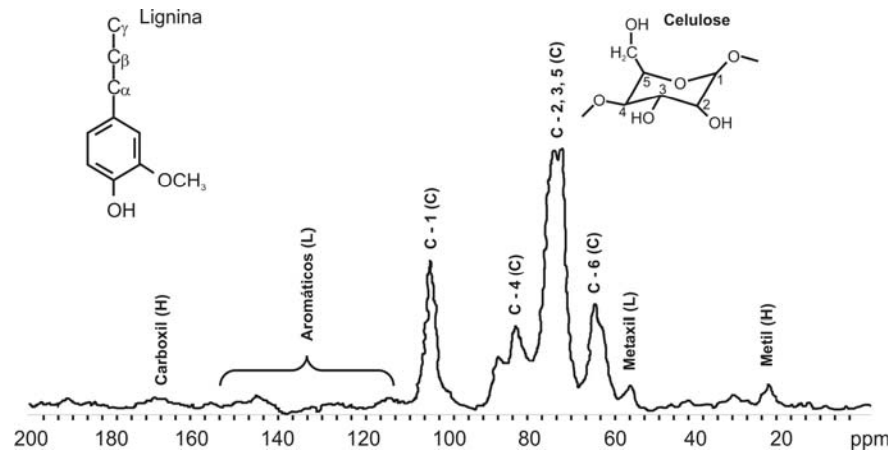


Figura 7. Espectro de NMR de ^{13}C da casca de arroz (C) celulose, (L) lignina e (H) grupos acetato de hemicelulose [Tarley & Arruda, 2004].

Os sinais foram atribuídos a carbonos da celulose, hemicelulose e lignina, presentes em diferentes ppm. Carbonos de glicose são identificados como segue: C-1 a 106 ppm; C-2, 3 e 5 a 74 e 76 ppm; C-4 a 85 e 89 ppm; C-6 a 64 e 65 ppm. Grupos metil-carbono e carboxil-carbono estão indicados a 22 e 175 ppm, respectivamente. Picos correspondentes aos grupos metóxi do guaiacil da lignina podem ser observados a 57 ppm. Alguns picos correspondentes a carbonos aromáticos podem ser vistos entre 115 e 150 ppm [Tarley & Arruda, 2004].

3.4.3. Difração de raios-X da casca de arroz

Segundo Tarley & Arruda (2004), no espectro de difração de raios-X, da casca de arroz (Figura 8) o pico largo com ângulo de difração 15 a $35^\circ 2\theta$ indica a presença de sílica amorfa, conforme já foi descrito por Della, Kühn & Hotza (2001).

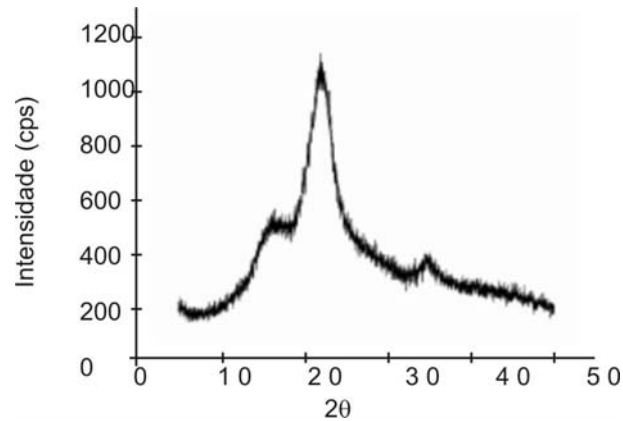


Figura 8. Difratoograma de raios-X da casca de arroz [Tarley & Arruda, 2004].

3.4.4. Espectro por fluorescência de raios-X

O espectro obtido por XRF, da casca de arroz (Figura 9) indica a presença de vários metais em pequenas quantidades (< 1,0%) e de silício, em grande quantidade (~20%), que se encontra na forma de sílica. O alto teor de SiO_2 , confere à casca elevada resistência mecânica e alto teor em cinza [Tarley & Arruda, 2004].

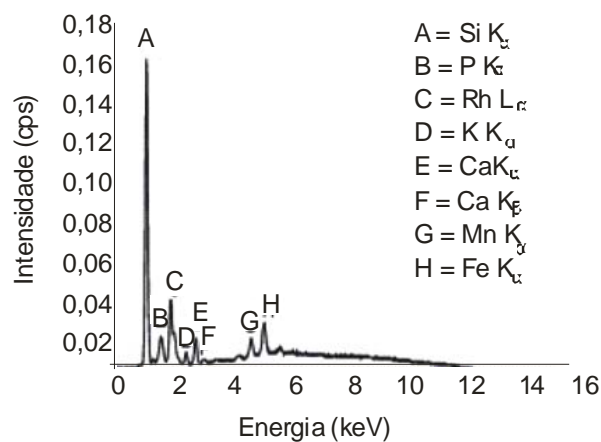


Figura 9. Espectro por fluorescência de raios-X com identificação de silício, de fósforo e de metais presentes na casca de arroz [Tarley & Arruda, 2004].

3.4.5. Composição da casca de arroz obtida por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado e por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica

Vários outros elementos (Tabela 3) foram identificados na casca de arroz, por ICP OES e por ETAAS, mostrando predominância para K, Ca e Na, com quantidades menores, porém também significativas, para Al, Mn e Fe. Estas concentrações estão relacionadas com a disponibilidade destes metais no solo. Baixas concentrações de Cd e de Pb foram detectadas [Swarup, 1989].

Tabela 3. Concentração de metais presentes na casca de arroz determinados por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado e por espectrometria de absorção atômica [Tarley & Arruda, 2004].

Metal	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Al	761 \pm 136
Ca	1434 \pm 286
Cd ^a	0,03 \pm 0,01
Cr	39,2 \pm 5,26
Fe	179 \pm 31
K	2572 \pm 67
Mg	329 \pm 54
Mn	196 \pm 3
Na	961 \pm 106
Ni	22,9 \pm 1,19
Pb ^a	2,1 \pm 0,7

^aDeterminado por ETAAS, resultados em ng g⁻¹

3.4.6. Análise termogravimétrica da casca de arroz

A perda de massa durante a análise termogravimétrica pode ser dividida em intervalos que correspondem a perda de umidade, hemicelulose-celulose e lignina.

A análise termogravimétrica da casca de arroz encontra-se representada na Figura 10.

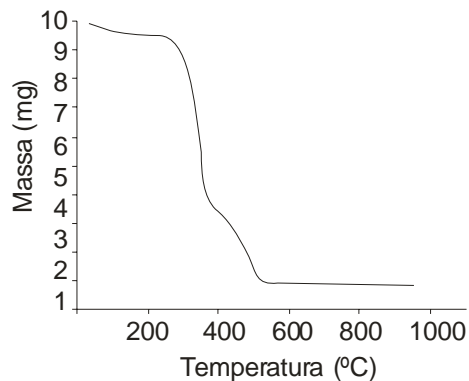


Figura 10. Termograma da casca d arroz [Tarley & Arruda, 2004].

A primeira perda de massa, aproximadamente 4,3%, pode ser observada até 250 °C e corresponde à eliminação de água retida no material. Posteriormente observa-se, entre 250 e 360 °C, maior perda de massa, aproximadamente 58,0%, que corresponde à decomposição da hemicelulose e à maior parte da celulose. A decomposição da lignina ocorre entre 360 e 525 °C, indicando maior estabilidade de sua estrutura em relação à celulose e a hemicelulose. A partir de 525 até 950 °C (temperatura máxima utilizada) não ocorreu mais redução de massa, indicando presença de óxidos, principalmente óxido de silício, que são estáveis à temperaturas elevadas [Tarley & Arruda, 2004].

Análise termogravimétrica de casca de arroz foi feita por outros pesquisadores para encontrar a taxa média de perda de massa, que foi de 0,8434% °C⁻¹ e a temperatura de máxima velocidade de perda foi de 393 °C, [Raveendran, Ganesh & Khilar, 1996].

3.5. Princípios da pirólise

A pirólise constitui-se na transformação da matéria orgânica aquecida na ausência de oxigênio atmosférico. O calor fornecido à biomassa provoca ruptura e recombinação de ligações químicas e de interações físicas. A pirólise da casca de arroz é governada pelas reações de decomposição e despolimerização dos seus principais

constituintes. Aquecimento controlado por faixas de temperatura fornece energia necessária para romper ligações nas estruturas das macromoléculas presentes na biomassa, originando gases, ácido pirolenhoso, alcatrão e carvão (Figura 11).

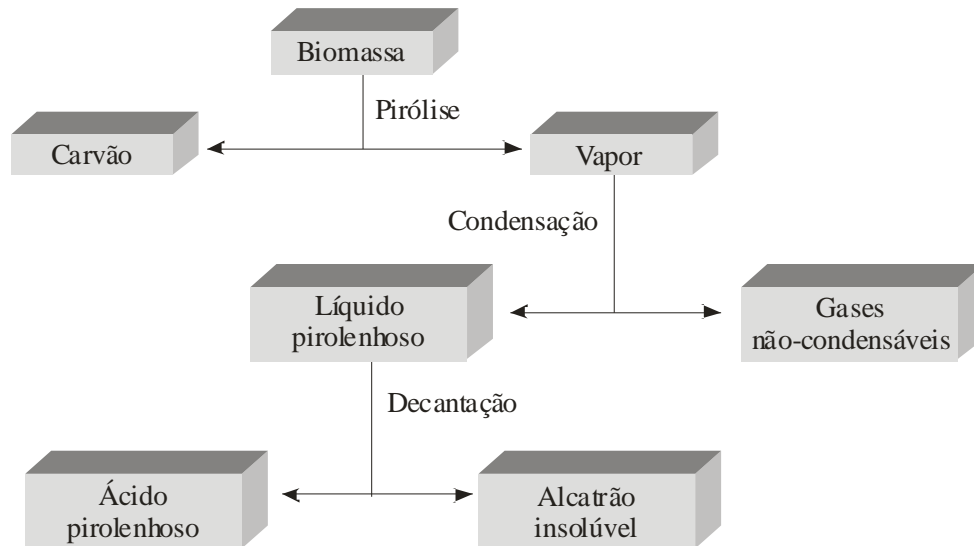


Figura 11. Produtos gasosos, líquidos e sólidos obtidos da pirólise de biomassas lignocelulósicas [Rocha, Pérez & Cortez, 2004].

Até 200 °C ocorre liberação da água no estado gasoso, aderida nos interstícios da biomassa através de interações físicas.

A partir de 180 °C, começam a acontecer reações em biopolímeros orgânicos, gerando gases e vapores condensáveis.

Entre 200 e 280 °C ainda poderão ser liberadas moléculas de água no estado gasoso, além de ácido acético, glicoxal (etanodial), CO₂ e pequenas quantidades de CO. Os gases liberados nesta faixa de temperatura não são combustíveis. A partir de 280 °C o processo origina gases combustíveis, restando apenas o resíduo sílico-carbonoso [Rocha, Pérez & Cortez, 2004; Freitas, 2000].

A celulose é a principal responsável pela formação de produtos voláteis e glicosano; a hemicelulose origina gases não combustíveis e furfural e a lignina origina grande parte do carvão e compostos aromáticos, principalmente fenóis, que se originam da quebra de ligações entre C–O de éter e ligações C–C da lignina. Entre 150 e 300 °C ocorre clivagem de radicais aril e alquil em posições α e β de éteres. Aproximadamente

a 300 °C, ocorre cisão de cadeias alifáticas laterais aos anéis aromáticos. Finalmente, as ligações C–C da estrutura da lignina são rompidas entre 370 e 400 °C, porém este rompimento também pode ocorrer acima de 400 °C . A degradação da lignina é exotérmica [James & Rao, 1986; Liou, Chang & Lo, 1997].

Conforme Rocha, Pérez & Cortez (Figura 12) o produto sólido (resíduo sílico-carbonoso) é gerado principalmente pela lignina e pela celulose. Os fenóis originam-se também da lignina e o furfural provém de hemicelulose [Rocha, Pérez & Cortez, 2004].

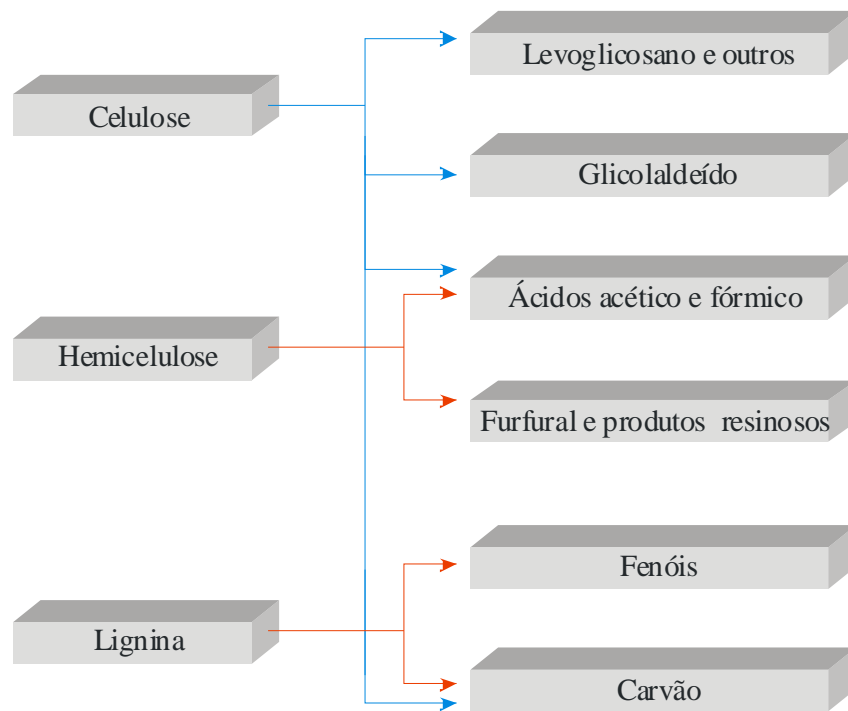


Figura 12. Principais componentes da biomassa lignocelulósica e suas transformações mediante tratamento térmico [Rocha, Pérez & Cortez, 2004].

Em síntese, pode-se dizer que qualquer sistema de pirólise está baseado no princípio de fornecer calor à biomassa em ambiente inerte. A temperatura, a taxa de aquecimento, o tempo de permanência, o sistema de resfriamento e o tipo de biomassa utilizados são os principais responsáveis pelos rendimentos e composição dos produtos.

Biomassas diversas podem alimentar o reator. Pirólise de semente de girassol gera bioóleo, que apresenta características semelhantes ao petróleo, por isto chamado

por alguns autores de “petróleo sintético” [Yorgun, Senzöz & Koçkar, 2001]. Além de biomassas lignocelulósicas, lodo [Lutz, Romeiro, Damasceno, Kutubuddin & Bayer, 2000], jornais velhos [Wu, Ching, Tseng & Lin, 2003] e muitos outros resíduos podem ser utilizados em processos pirolíticos.

3.6. Mecanismo da pirólise

Fragmentos instáveis e reativos provenientes dos componentes da biomassa reagem entre si formando compostos químicos diversos [Demirbas, 2000]. Cada biomassa apresenta características próprias devido à proporção dos componentes que a constituem. Tem-se a proposição de vários mecanismos que levam a produtos gasosos, líquidos e sólidos, porém os componentes e o rendimento de cada fração dependem não só da tecnologia utilizada, mas também da composição da biomassa [Rocha, Pérez & Cortez, 2004].

3.6.1. Mecanismo da pirólise proposto por Demirbas

Biomassa vegetal apresenta duas características notáveis:

1^a) é uma fonte de energia renovável e altamente abundante.

2^a) retira do ar atmosférico, através da fotossíntese, o gás carbônico liberado em suas reações.

No mecanismo proposto por Demirbas, na pirólise originam-se fragmentos através de reações de desidrogenação, desidratação, desoxigenação e descarboxilação.

Grupos vicinais pertencentes a carboidratos sofrem quebra de ligações durante o processo de aquecimento, originando fragmentos. Estes fragmentos, uma vez gerados, rearranjam-se em novos compostos através de reações de condensação, ciclização e polimerização. Aromáticos também podem ser formados por condensação e ciclização de fragmentos intermediários instáveis.

Grupos gerados pela decomposição de macromoléculas (celulose, hemicelulose e lignina) são convertidos, através de reações que ocorrem na fase gasosa, em compostos formadores de bioóleo.

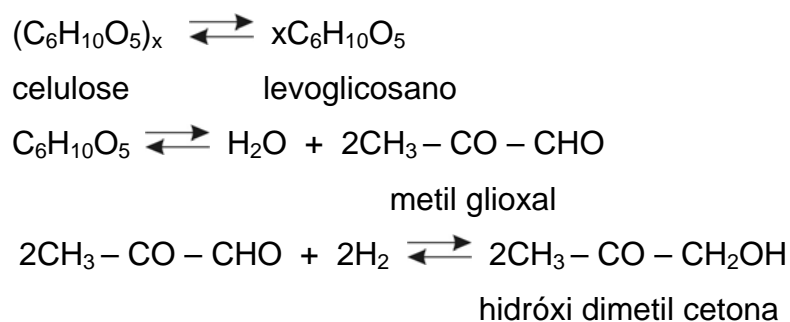
A variação no aquecimento, associado a reações de degradação térmica afeta os produtos obtidos [Demirbas, 2000].

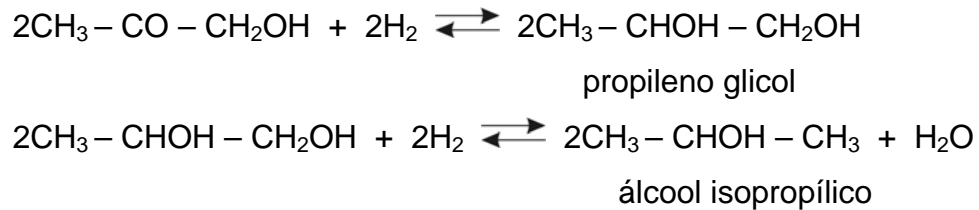
3.6.1.1. Mecanismo proposto para a pirólise da celulose

A degradação da celulose pode ocorrer através de dois caminhos: no primeiro, ocorre degradação gradual, decomposição, e carbonização provocada pelo aquecimento lento à baixa temperatura e longo tempo de permanência da biomassa sob aquecimento, enquanto, no segundo, acontece a volatilização rápida acompanhada pela formação de levoglicosano através de aquecimento rápido e de temperatura elevada.

Inicialmente, são quebradas cadeias de glicose presentes na celulose e desta, em um segundo estágio, que inclui desidratação, forma-se o glicosano. A degradação inicial inclui reações de despolimerização, hidrólise, oxidação, desidratação e descarboxilação.

A pirólise da celulose em condições de temperatura branda (máximo de 350 a 370 °C) gera 62 a 72% de líquido e 10 a 18% de sólido. A fração líquida constitui-se basicamente de água; aldeídos acético, propiônico, acrílico e butírico; furano; dimetil cetona, butanodiona e metanol. O alcatrão constitui-se principalmente de levoglicosano, que gera outros compostos que estão relacionados a seguir:





O aumento da pressão durante a pirólise bloqueia a despolimerização, reduz a geração de gases combustíveis e aumenta o rendimento de alcatrão.

Em síntese, pode-se dizer que a celulose sofre fragmentação originando glicose que, em uma reação secundária origina glicosano; este, por sua vez, origina moléculas menores, dando continuidade aos estágios da pirólise [Demirbas, 2000].

3.6.1.2. Mecanismo proposto para a pirólise da hemicelulose

A hemicelulose constitui-se basicamente de pentoses e hexoses que se decompõem termicamente com muita rapidez, levando à formação de derivados de furanos entre os produtos de decomposição.

A hemicelulose reage mais facilmente do que a celulose quando aquecida por longo tempo (48 h). Sua decomposição térmica ocorre em temperatura baixa, inicia abaixo de 100 °C. Quando submetida a temperatura mais elevada despolimeriza rapidamente. Quebra de ligações ocorre abaixo de 200 °C, porém sua massa decresce significativamente a 220 °C quando ocorre a perda de grupos metoxil.

A hemicelulose contém mais umidade do que a celulose e, menor ponto de fusão do que a lignina, o que a leva a se decompor em temperatura inferior à da lignina [Demirbas, 2000].

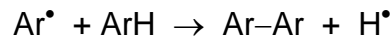
3.6.1.3. Mecanismo proposto para a pirólise da lignina

A lignina é um dos principais constituintes das biomassas vegetais, sendo que nas biomassas provenientes de madeira representa 15 a 30% da massa.

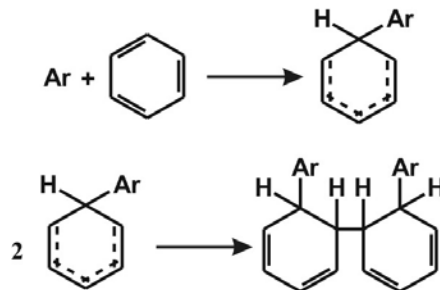
O termo lignina é usado para indicar complexos fenólicos, polímeros de fenil propanol ou protolignina que apresenta fórmula empírica $C_9H_8 - xO_2[H_2][< 1,0[OCH_3]_x]$. Sua natureza aromática origina produtos como guaiacol. Compostos fenólicos provêm da quebra de unidades de fenil propano presentes na estrutura da lignina que também é portadora de éteres, álcool benzílico, siringil e guaiacil.

Sugere-se que fenóis e outros compostos aromáticos também possam ser formados por reações de recombinação e ciclização via condensação aldólica de fragmentos de C_2 , C_3 e C_4 gerados na degradação inicial. Em seguida, formam-se furanos, aldeídos e cetonas. A concentração de fenóis e hidrocarbonetos aromáticos diminui à medida que a concentração de aldeídos e cetonas aumenta, enquanto álcoois, ácidos, furanos e hidrocarbonetos alifáticos mantêm sua concentração aproximadamente inalterada.

Radicais arila podem reagir com anéis aromáticos através de reações de substituição originando compostos bifenílicos:



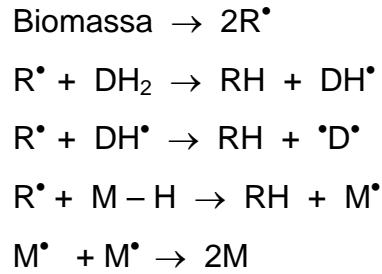
O primeiro passo da polimerização envolve a etapa de ataque ao anel. Em seguida, ocorre a dimerização.



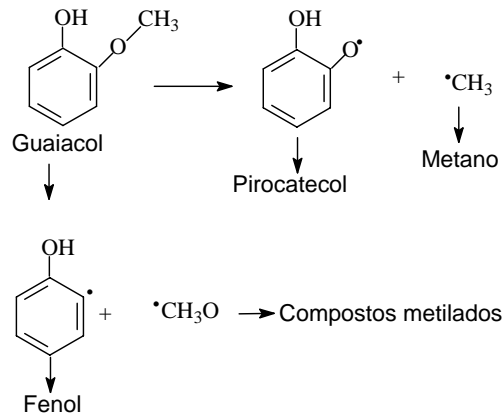
Dimerização também ocorre com radicais fenolato, ArO^{\bullet} :



Em seguida, ocorrem reações de polimerização a partir de radicais livres ($2R^{\bullet}$) que se formam da biomassa. Estes radicais retiram hidrogênios de doadores (DH_2) ou de frações com massa molecular elevada (M) alcançando, assim, sua estabilização. Tem-se então:



Após o rompimento de ligações C–O da lignina, ocorrem polimerizações e condensações originando componentes do bioóleo. O radical metil formado pode retirar H do guaiacol e originar metano e provavelmente também se liga a outro metil originando etano [Demirbas, 2000].



Conforme o mecanismo proposto acima, o primeiro passo da reação é a dissociação monomolecular do guaiacol em radicais. Óxidos de carbono presentes na fase gasosa podem ter sido originados pela quebra de moléculas de guaiacol.

A formação de carvão ocorre pela quebra de ligações relativamente fracas que ocorrem em éteres que possuem grupos alquila e arila, originando estruturas mais condensadas e resistentes [Demirbas, 2000; Gray, Coorcoran & Gavalas, 1985].

3.6.2. Mecanismo da pirólise proposto por Soltes

As principais reações de decomposição na pirólise estão associadas à liberação de gases e um condensado, líquido, em duas fases, uma solúvel em água e outra insolúvel. O resíduo sólido é o carvão.

As reações secundárias entre os voláteis que se desprendem da matriz sólida, as quais transcorrem tanto dentro da matriz como na fase gasosa, são importantes para determinar a distribuição física dos produtos de pirólise. Os radicais livres e hidrocarbonetos saturados e não saturados de menor peso molecular que se produzem primariamente durante a decomposição do material, reagem entre si por meio de reações de síntese (associação, polimerização e outras) e dissociação (despolimerização, craqueamento e outras).

Segundo este mecanismo (Figura 13), mediante reações de polimerização formam-se os seguintes produtos: o alcatrão primário, a partir de líquidos de baixa massa molecular; o carvão vegetal, a partir do alcatrão primário; o alcatrão secundário e o piche a partir do alcatrão primário [Soltes & Elder, 1983].

Durante a polimerização, ocorrem combinações de um grande número de moléculas de monômeros dando lugar a moléculas maiores. Os compostos propensos ao processo de polimerização são os não saturados, sendo as reações exotérmicas.

Outro tipo de reação envolvida é o craqueamento, processo responsável pela formação de gases e líquidos de baixo peso molecular devido à transformação destrutiva de determinados compostos que aparecem nas primeiras fases da pirólise [Rocha, Olivares, Mesa, Cortez, Seye & Brossard, 2002].

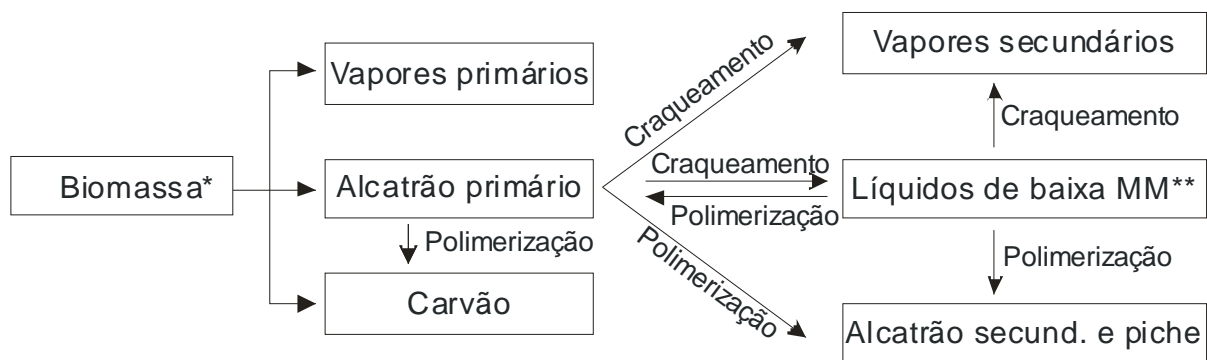


Figura 13. Mecanismo da pirólise de biomassa [Soltes* & Elder, 1983], adaptada por Rocha, Pérez & Cortez, 2004.

*madeira; ** MM, massa molecular

3.6.3. Mecanismo da pirólise proposto por Di Blasi

Para Di Blasi (1992), a biomassa atinge um estado ativado antes de se converter em produtos. As moléculas se excitam durante suas interações ao serem aquecidas. Neste estado a biomassa se degrada originando uma mistura de gases com componentes orgânicos e um carvão vegetal reativo.

Os produtos voláteis da degradação primária são transportados até a superfície quente, sofrendo, posteriormente, reações secundárias que ocorrem na fase gasosa e sobre a superfície do carvão. Forma-se, também, o alcatrão que, dependendo das condições de operação do reator pode gerar produtos gasosos (Figura 14), porém, se a eliminação de produtos gasosos e do alcatrão da zona de reação ocorre rapidamente, a transformação de alcatrão em gás pode ser ignorada [Rocha, Pérez & Cortez, 2004].

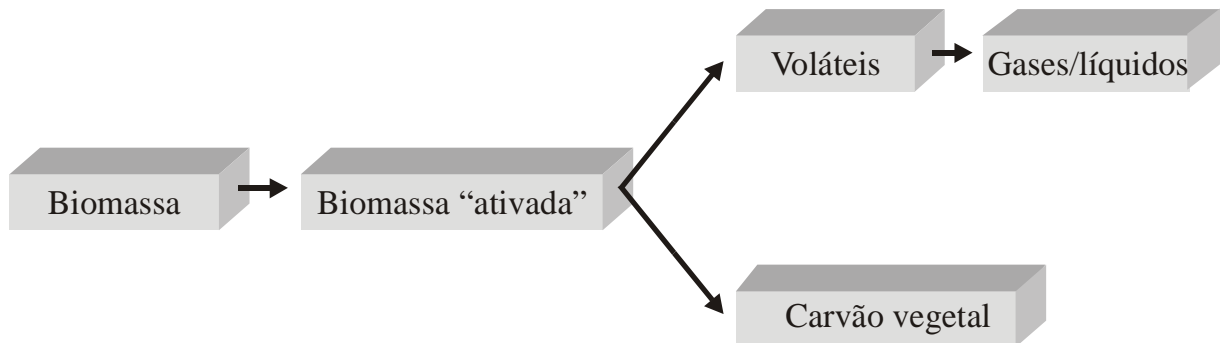


Figura 14. Mecanismo da pirólise proposto por Di Blasi (1992).

3.7. Parâmetros da pirólise

A temperatura, a taxa de aquecimento e o tempo de permanência da biomassa e dos produtos na região de reação são os parâmetros que influenciam significativamente a composição e o rendimento dos produtos. Na pirólise da casca de arroz, o diâmetro de partículas (entre 0,18 e 0,30 mm) praticamente não interfere no rendimento dos resultados, porém para pirólise de resíduo de madeira, diâmetro de partícula é um fator que tem efeito no rendimento dos produtos [Bridgwater, 2003].

3.7.1. Taxa de aquecimento e temperatura

Aumento de temperatura ou de taxa de aquecimento na pirólise de materiais lignocelulósicos geralmente eleva a quantidade de gases e reduz a produção de sólidos, enquanto a fração líquida aumenta até aproximadamente 450 °C, quando, então, passa a diminuir.

Na pirólise rápida de casca de arroz, aumentando a temperatura de 400 para 600 °C, a fração gasosa aumenta de 6,5 para 34,5%; a líquida diminui de 59,0 para 40,5%, sendo que a fração líquida é constituída por duas fases, uma aquosa e outra bioóleo. O rendimento da fase aquosa aumenta com o aumento de temperatura (de 12,5 para 19,0%), porém o rendimento de bioóleo diminui com o aumento de temperatura (de 46,5 para 21,5%). O rendimento do resíduo sólido também diminui com a elevação da temperatura. Passa de 33,0 para 25,5% [Williams & Nugranad, 2000].

Sensöz (2003) demonstrou a influência da temperatura e da taxa de aquecimento nos rendimentos de produtos da pirólise lenta de casca de madeira, conforme mostra a Tabela 4.

Tabela 4. Rendimento dos produtos líquidos e sólidos obtidos na pirólise de casca de madeira, submetida à diferentes temperaturas e taxas de aquecimento de 7 e de 40 °C min⁻¹ [Sensöz, 2003].

Temperatura (°C)	Rendimento (% m/m)			
	Líquido ^a	Sólido ^a	Líquido ^b	Sólido ^b
300	30,91	54,31	29,68	59,26
350	31,02	51,11	30,07	53,64
400	32,76	47,66	31,33	51,72
450	33,25	44,50	31,92	47,78
500	32,79	41,57	30,97	45,58

^aObtido com taxa de aquecimento de 40 °C min⁻¹

^bObtido com taxa de aquecimento de 7 °C min⁻¹.

O autor utilizou, como biomassa, casca de madeira (*Pinus brutia*) e as temperaturas utilizadas foram de 300, 350, 400, 450 e 500 °C e taxas de aquecimento

de 7 e de 40 °C min⁻¹. Foram obtidos gases não condensáveis, líquidos e sólidos. O rendimento dos gases foi encontrado por diferença. Utilizando taxa de aquecimento de 40 °C min⁻¹ o rendimento gasoso foi de 14,78% para 300 °C e de 25,64% para 500 °C; com taxa de aquecimento de 7 °C min⁻¹ o rendimento gasoso foi de 11,06% para 300 °C e de 23,45% para 500 °C.

Aumentando a temperatura de 300 para 500 °C, com aquecimento de 7 °C min⁻¹ o rendimento de carvão diminuiu de 59,26 para 45,58%, o rendimento de gás aumentou de 11,06 para 23,45%. Utilizando taxa de aquecimento de 40 °C min⁻¹, o rendimento de carvão diminuiu de 54,31 para 41,57%, o rendimento de gás aumentou de 14,78 para 25,64%. A fração líquida, para as duas taxas de aquecimento, aumentou até 450 °C e, acima desta temperatura, decresceu [Sensöz, 2003].

Pirólise de tabaco foi realizada para testar os efeitos da temperatura (300 a 1.000 °C), da atmosfera (N₂ e ar) e do pH (2,89 a 7,07) na geração dos produtos. Além de outros compostos, foram identificados 29 compostos tóxicos, benzopireno, aldeídos, fenóis, diversos aromáticos e aminas, dos quais 28 foram obtidos em temperatura inferior a 800 °C; 17 compostos não foram afetados pela atmosfera e 7 foram significativamente afetados pelo pH. Conforme os pesquisadores, na pirólise realizada a 800 °C, aumentando o pH o rendimento de benzopireno diminui, o rendimento de hidroquinona aumenta, enquanto o rendimento de aldeído fórmico não se altera com a variação do pH. Compostos cuja razão A/B (ácido/base) é maior que 1 tendem a aumentar o rendimento em condições ácidas e compostos com a razão A/B menor que 1 aumentam o rendimento em condições básicas [Torikai, Yoshida & Takahashi, 2004].

Pirólises realizadas com outras biomassas e outros resíduos, tais como resíduos de pneu, aumento de temperatura e taxa de aquecimento também elevam o rendimento de gases e diminuem a fração sólida, enquanto a quantidade de líquidos produzidos aumenta até temperatura mais elevada (aproximadamente 720 °C), porém, acima de 420 °C o aumento é bem menos significativo (Tabela 5). Os gases eram formados principalmente por hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono, metano, etano e butadieno. O óleo constituía-se de uma mistura complexa de alcanos, alcenos, aldeídos, cetonas e compostos aromáticos [Williams, Besler & Taylor, 1990].

Aumento de temperatura favorece a quebra de ligações que originam gases não condensáveis, elevando o rendimento de gases e reduzindo a fração sólida. Elevando a taxa de aquecimento, o rendimento de gases aumenta e de líquidos e sólidos diminui, porém estas variações são bem menos significativas do que aquelas provocadas pela variação de temperatura.

Tabela 5. Influência da temperatura e da taxa de aquecimento no rendimento dos produtos gasosos, líquidos e sólidos obtidos da pirólise de pneu [Williams, Besler & Taylor, 1990].

Taxa/Temperatura	Produtos		
	Gás(%)	Líquido(%)	Sólido, carvão (%)
5°C min⁻¹			
300 °C	2,4	3,6	94,0
420 °C	4,0	40,0	56,0
600 °C	5,8	54,0	40,2
720 °C	6,4	54,8	38,8
20°C min⁻¹			
300 °C	3,6	4,2	92,2
420 °C	4,7	40,8	54,5
600 °C	6,8	54,0	39,2
720 °C	8,8	57,2	34,0
40°C min⁻¹			
300 °C	4,8	6,0	89,2
420 °C	11,4	41,3	47,3
600 °C	12,0	54,8	33,2
720 °C	12,8	58,0	29,2
80°C min⁻¹			
300 °C	4,4	8,0	87,6
420 °C	6,0	52,4	41,6
600 °C	12,4	54,8	32,8
720 °C	14,8	58,8	26,4

3.7.2. Tempo de permanência da biomassa dentro do reator

Na pirólise de biomassas lignocelulósicas e outras, em sistema em batelada, tempo longo de permanência da biomassa aumenta o rendimento de gases, diminui o produto sólido, enquanto o rendimento de líquido (aquoso e bioóleo) depende da temperatura em que se está considerando o tempo de permanência. À temperatura

baixa, aumentando o tempo de permanência da biomassa, aumenta o rendimento de líquido, porém, aumentando o tempo de permanência em temperatura elevada, o rendimento da fração líquida diminui.

Aumento do tempo de permanência da biomassa e dos produtos propicia reações de despolimerização da biomassa e do resíduo carbonoso originando gases leves e, assim, aumentando a fração gasosa e diminuindo o sólido.

Semente de cártamo foi pirolisada em que Beis, Onay & Koçkar (2002) utilizaram atmosfera inerte (N_2) em um reator de leito fixo. O objetivo era testar a influência da temperatura, taxa de aquecimento, tempo de permanência da biomassa, tamanho das partículas e a vazão de N_2 nos rendimentos e na composição química dos produtos. Foram utilizadas temperaturas iguais a 400, 500, 550, 600 e 700 °C; taxas de aquecimento de 5, 40 e 80 °C min^{-1} ; tempo de permanência de 30 min; tamanho das partículas entre 0,425 e 1,80 mm e maior do que 1,80 mm; vazão de N_2 de 0,05; 0,1; 0,2 e 0,4 L min^{-1} .

O maior rendimento de bioóleo, 44%, foi obtido quando a temperatura final foi de 500 °C, o tamanho das partículas entre 0,425 mm e 1,25 mm, a taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} e a vazão de N_2 de 0,1 L min^{-1} .

O bioóleo obtido apresentava poder calorífico igual a 9.808 cal g^{-1} e fórmula empírica $CH_{1,92}O_{0,11}N_{0,02}$. Sua razão H/C e seu poder calorífico são semelhantes aos do óleo de petróleo [Beis, Onay & Koçkar, 2002].

3.8. Produtos da pirólise

Na pirólise ocorre a degradação da biomassa ocasionada inicialmente pelo rompimento de ligações fracas seguido por reações de despolimerização. Até aproximadamente 280 °C, ocorrem reações primárias que são endotérmicas e originam gases e vapores d'água e de líquidos orgânicos, alcatrão e resíduo carbonoso.

A partir de 280 °C, o sistema torna-se exotérmico, ocorrem reações secundárias que acontecem entre os produtos formados nas reações primárias dando origem a gases leves. Gases não combustíveis originam-se principalmente da hemicelulose.

Ácido acético é formado por reações de desacetilação da hemicelulose. Xilanos presentes na hemicelulose são os compostos de maior instabilidade térmica, uma vez que pentoses são suscetíveis a reações de hidrólise e desidratação.

A glicose origina-se quando a estrutura da celulose absorver energia suficiente para quebrar ligações glicosídicas. A glicose formada desidrata-se originando levoglicosano (1,6-anidro β -D-glicopirranose) e oligossacarídeos. As ligações glicosídicas hidrolisam-se na presença de ácidos, mesmo à temperatura ambiente. Água e ácidos são produzidos a partir da hemicelulose e da celulose durante a pirólise.

O elevado número de fenóis origina-se da pirólise da lignina que também contribui com a formação de grande parte do resíduo carbonoso [Schniewind 1989]. O resíduo carbonoso constitui-se, basicamente, de anéis condensados, entre os quais anéis aromáticos provenientes da quebra de ligações laterais dos constituintes da lignina. O teor de carbono presente no resíduo sólido depende dos parâmetros utilizados durante a pirólise [Lohmann, 2001].

3.8.1. Formação e composição de gases

Além da interferência da composição da biomassa na formação de gases, os parâmetros que envolvem o processo também podem influenciar em sua formação.

Dependendo da biomassa e dos parâmetros utilizados, na fração gasosa pode predominar CO, CO₂, CH₄, e, apenas pequenas quantidades de H₂ e hidrocarbonetos maiores. Os gases gerados na pirólise podem ser utilizados para fornecer energia ao próprio processo [Rocha, Pérez & Cortez, 2004].

Esses mesmos gases foram obtidos em pirólises realizadas por outros pesquisadores. Na pirólise rápida de casca de arroz, encontraram para a fração gasosa CO e CO₂, e pequenas quantidades de H₂, CH₄, C₂H₄, C₃H₆ e C₃H₈ [Williams & Nugranad, 2000].

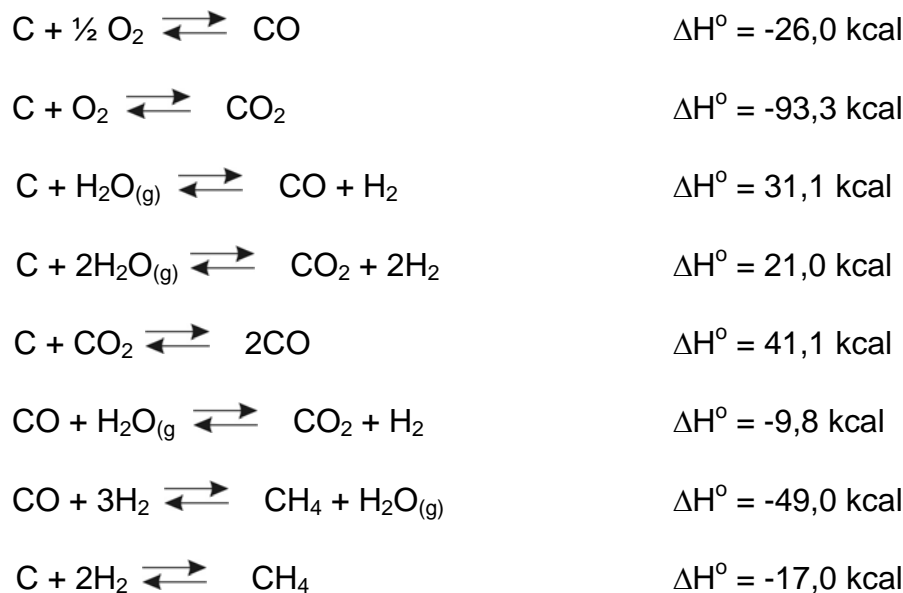
Os gases produzidos na pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como casca de arroz e outras, constituem-se principalmente de H₂, CH₄, CO₂ e CO, dos quais as

maiores frações correspondem a CO e CO₂ e pequenas quantidades de outros gases como C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆ e C₃H₈ [Lin Chang & Rei, 1986].

Caroço de cereja, assim como outras biomassas, são constituídos basicamente, de celulose, hemicelulose e lignina que, quando pirolisados geram gases, líquidos e carvão. A fração gasosa constitui-se principalmente de H₂, CO, CO₂, CH₄ e traços de C₂H₆ e C₂H₄ [González, Encinar, Canito, Sabio & Chacón, 2003].

Gases obtidos na pirólise de pneu foram identificados por GC-MS e constituem-se principalmente por H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₄H₆ [Williams, Besler & Taylor, 1990].

As reações mais importantes na formação destes gases, conforme Vigouroux, (2001) encontram-se representadas a seguir:



3.8.2. Rendimento em gases

Na Figura 15, tem-se o rendimento em gases, obtido na pirólise rápida de casca de arroz. Na pirólise rápida de casca de arroz, celulose e lignina Lin, Chang & Rei (1986) usaram sistema em batelada, leito fixo, gás de arraste constituído por 92% de He e 8% de H₂; uma reduzida quantidade de biomassa foi comprimida dentro de um tubo de vidro aquecido com elevada taxa de aquecimento, 1.500 °C min⁻¹, até atingir o

patamar previamente estabelecido (445, 650 e 920 °C), permanecendo 5 s em cada patamar (Tabela 6).

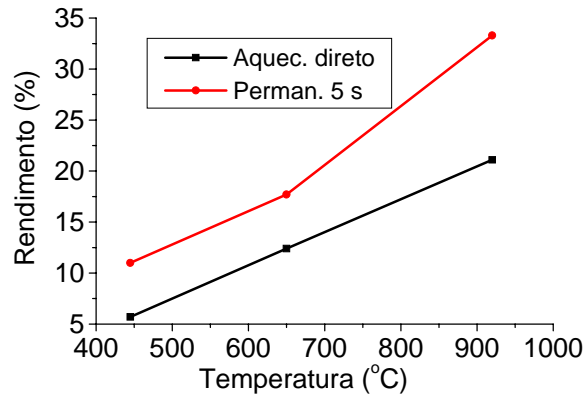


Figura 15. Fração gasosa obtida na pirólise rápida da casca de arroz com aquecimento direto e com tempo de permanência igual a 5 s [Lin, Chang & Rei, 1986].

Somente a casca de arroz, além de permanecer nos patamares, também foi aquecida diretamente, usando um só patamar de 445, ou de 650 ou de 920 °C e, neste caso, os autores obtiveram rendimento de gases entre 5,7 e 21,1% e, para permanência de 5 s, o rendimento de gases ficou entre 11,0 e 33,3%.

Tabela 6. Produtos gasosos obtidos na pirólise rápida da casca de arroz, celulose e lignina [Lin, Chang & Rei, 1986].

Produtos	Amostra										
	Casca de arroz			Celulose			Lignina				
	Tempo de permanência (s)										
	0			5			5				
	Temperatura (°C)										
445	650	920	445	650	920	445	650	445	650	920	
% massa/massa											
Gases											
H ₂	-	-	0,15	-	-	0,40	-	-	-	0	1,11
CO	1,16	5,70	11,05	3,00	7,90	19,03	1,42	9,00	0,79	1,97	12,44
CO ₂	4,53	6,32	7,51	7,85	8,80	9,89	2,09	5,48	9,85	11,99	11,53
CH ₄	-	0,32	1,38	0,07	0,66	2,25	-	0,17	0,35	1,70	3,01
C ₂ H ₄	-	0,04	0,75	0,02	0,15	1,31	-	0,16	-	0,06	0,15
C ₂ H ₆	-	0,03	0,11	0,01	0,09	0,21	-	0,03	-	0,01	0,07
C ₃ H ₆	-	0,02	0,14	0,01	0,11	0,19	-	0,18	-	-	0,01
C ₃ H ₈	-	-	0,02	-	0,02	0,01	-	-	-	-	-
C ₄ ⁺	-	-	0,08	-	0,05	0,28	-	0,07	-	-	-

C₄⁺ = 4 ou mais carbonos

A maior fração gasosa corresponde a CO e CO₂ que aumenta com o aumento da temperatura e também com o tempo de permanência.

Os resultados obtidos foram comparados com os obtidos na pirólise de celulose e lignina utilizando, neste caso, para a casca de arroz, aquecimento direto, sem tempo de permanência em patamares de temperatura e com tempo de permanência de 5 segundos em 445, 650 e 920 °C; para a celulose, foi utilizado tempo de permanência de 5 segundos nos patamares de 445 e 650 °C e para a lignina também foi utilizado tempo de permanência de 5 segundos nos patamares de 445, 650 e 920 °C [Lin, Chang & Rei, 1986].

Na pirólise rápida de casca de arroz, com catalisador zeólita ZSM-5 e sem catalisador, Williams & Nugranad encontraram valores crescentes para os rendimentos de gases com o aumento da temperatura, fato atribuído à ocorrência de reações secundárias.

Casca de arroz foi pirolisada sem catalisador, em reator de leito fluidizado, a 400, 450, 500, 550 e 600 °C. Em seguida, casca de arroz foi pirolisada em reator de leito fluidizado com catalisador zeólita ZSM-5, em que o catalisador formava um leito fixo. Foi usado N₂ pré-aquecido para formar a mistura fluidizada (Figura 16).

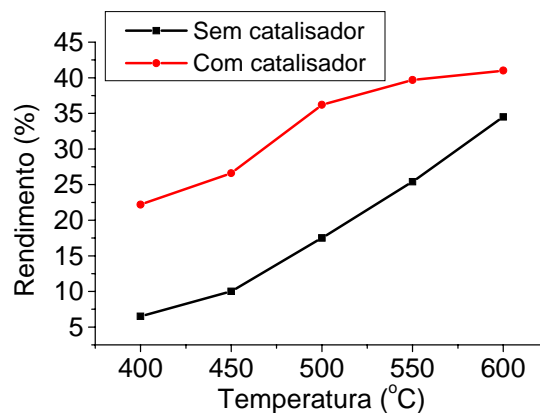


Figura 16. Fração gasosa obtida na pirólise rápida da casca de arroz sem catalisador e com catalisador zeólita ZSM-5 [Williams & Nugranad, 2000].

A alimentação ocorria em sistema contínuo durante 20 minutos, através de um parafuso alimentador colocado no topo do reator. O tempo de permanência dos vapores dentro do reator aquecido correspondia a aproximadamente 5 s. Para a pirólise

realizada na presença de catalisador, a temperatura inicial era de 550 °C, ocorrendo em seguida aumento ou redução de temperatura para atingir 400, 450, 500, 550 e 600 °C. O rendimento de gases para pirólise sem catalisador foi de 6,5% para 400 °C e de 34,5% para 600 °C. Para pirólise com catalisador o rendimento gasoso foi de 22,2% para 400 °C e de 41,0% para 600 °C [Williams & Nugranad, 2000].

Conforme Bridgwater & Peacocke, processo de pirólise a 500 °C, em reator contínuo, de leito fluidizado, utilizando resíduos agrícolas e florestais foi desenvolvido na Itália em 1985. O reator foi planejado para pirolisar 1 tonelada de biomassa por hora, mas a maior quantidade foi de aproximadamente 500 kg h⁻¹. A fração gasosa apresentava N₂, além de CO, CO₂ e, em menor quantidade outros gases, como H₂, CH₄.

Pirólise lenta de resíduo de pinheiro, em reator contínuo, em que a biomassa foi introduzida no reator através de um parafuso alimentador, também originou os gases N₂, CO, CO₂ e, em menor quantidade H₂ (Tabela 7), [Bridgwater, & Peacocke, 2000].

Tabela 7. Composição das frações gasosas de resíduos agro-florestais e de pinheiro, obtidos na pirólise lenta, em reator contínuo [Bridgwater & Peacocke, 2000].

Produtos gasosos	% em volume	
	Resíduo agro-florestal	Resíduo de Pinheiro
CO	27,60	16,30
CO ₂	21,80	13,20
N ₂	38,20	48,40
O ₂	0,70	-
CH ₄	4,70	-
C ₂ H ₄	0,40	-
C ₂ H ₆	0,30	-
H ₂	4,7	7,90
Outros (por diferença)	1,60	14,20

Na pirólise de caroço de cereja, reator em batelada, em pequena escala (10 g) e vazão de gás de arraste (N₂) de 0,2 L min⁻¹, o rendimento de gases aumentou muito com o aumento de temperatura. Elevando a temperatura de 300 para 800 °C, o rendimento gasoso passa de 8,8 para 47,6%. Aumentando a taxa de aquecimento

também elevou a geração de gases, passando de 5 para 20 °C min⁻¹ a fração gasosa passou de 11,9 para 17,5% [González, Encinar, Canito, Sabio & Chacón , 2003].

Karaosmano, Tetik & Göllü (1999) realizaram pirólise lenta de palha de colza, em reator de leito fixo, em batelada e em escala de bancada, utilizando 30 g de biomassa para cada ciclo. A pirólise foi feita com biomassa seca, partículas com diâmetro inferior a 1 mm, em atmosfera inerte (N₂) que também servia como gás de arraste, com taxa de aquecimento de 10 e de 30 °C min⁻¹ e temperaturas de 350, 450, 550 e 650 °C. Ao atingir a temperatura previamente programada, a biomassa permanecia submetida ao aquecimento durante 30 min. Na saída dos produtos, havia dois sistemas de resfriamento para condensação de vapores. O primeiro constituía-se de uma mistura de acetona e gelo (- 40 °C) e o segundo era formado por gelo e sal (-18 °C). A formação de gases foi maior utilizando taxa de aquecimento de 30 °C min⁻¹ (Figura 17).

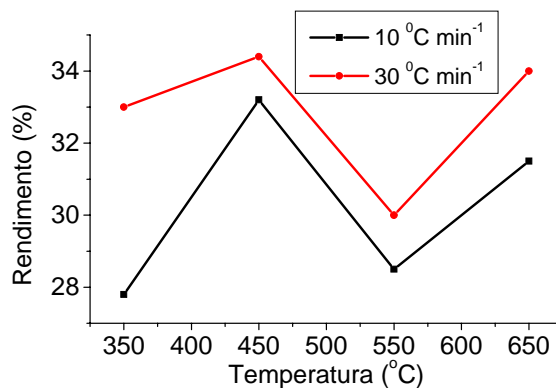


Figura 17. Rendimento em fração gasosa, obtida da pirólise da palha de colza feita em reator de leito fixo e em batelada, com taxa de aquecimento de 10 e 30 °C min⁻¹ [Karaosmano, Tetik & Göllü, 1999].

Elevando a temperatura até 450 °C, a fração gasosa aumentou, porém para esta biomassa, entre 450 e 550 °C, o rendimento da fração gasosa diminuiu voltando a aumentar novamente a partir de 550 °C. Os autores não apresentam explicação para esta redução de gases.

Gases obtidos na pirólise lenta de casca de madeira (*Pinus brutia*), com reator em batelada, de leito fixo, em pequena escala (20 g) utilizando taxa de aquecimento de 7 °C min⁻¹, apresentaram rendimento de 11,0% para temperatura de 300 °C e de

23,4% para temperatura de 500 °C; utilizando taxa de aquecimento de 40 °C min⁻¹, o rendimento gasoso era de 14,8% para 300 °C e de 25,6% para 500 °C [Sensöz, 2003].

Na pirólise de pneu, em reator em batelada, de leito fixo e em escala de bancada, Williams, Besler & Taylor (1990) também comprovaram que os aumentos de temperatura e da taxa de aquecimento elevam o rendimento da fração gasosa. Utilizaram N₂ (vazão de 0,1 L min⁻¹) como gás de arraste e de inertização. Inicialmente aqueceram os resíduos de pneu a 150 °C, deixando-os durante 1 hora nesta temperatura. Utilizaram taxas de aquecimento entre 5 e 80 °C min⁻¹ e patamares de temperaturas de 300, 420, 600 ou 720 °C, com tempo de permanência da biomassa de 2 horas no patamar previamente estabelecido. Utilizando taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ e temperatura de 300 °C, o rendimento gasoso foi de 2,4%; para taxa de aquecimento de 80 °C min⁻¹ e temperatura de 720 °C, o rendimento gasoso passou para 14,8%.

3.8.3. Composição da fração líquida

A fase líquida da pirólise é formada por duas frações distintas, uma aquosa (ácido pirolenhoso) e outra oleosa (alcatrão ou bioóleo).

Vapores da pirólise condensam originando alcatrão, fonte de produtos químicos e combustíveis. Novas tecnologias de pirólise objetivam maximizar a produção desta fração que recebe várias denominações: bioóleo, bioóleo cru (BCO), bioóleo bruto, bio-combustível, óleo de pirólise, líquido condensado da fumaça, alcatrão pirolenhoso, ácido pirolenhoso, destilado de madeira, óleo de madeira e líquido de madeira. O bioóleo inclui resinas, flavorizantes para alimentos, fertilizantes, compostos orgânicos e outros. O bioóleo é uma mistura complexa de compostos orgânicos que, embora tenha natureza química diferente do petróleo pode ser considerado como um óleo semelhante ao petróleo.

Como fonte de materiais, provavelmente a mais promissora das aplicações do bioóleo, é como substituto do fenol petroquímico na formulação de resinas fenólicas em até 50% em massa [Rocha, Pérez & Cortez, 2004].

Casca de arroz foi pirolisada em reator em batelada e de leito fixo e a fração líquida obtida apresentava, além de água, aldeído acético, dimetil cetona, furano, aldeído propiônico, metil etil cetona, metil furano, 2,5-dimetil furano e alcatrão [Lin, Chang & Rei, 1986].

Casca de arroz triturada foi pirolisada rapidamente com catalisador zeólita ZSM-5 e sem catalisador. O óleo obtido sem catalisador apresentava-se altamente oxigenado, viscoso, corrosivo, relativamente instável e quimicamente muito complexo, por isto o mesmo não pode substituir diretamente o óleo derivado do petróleo. Para tentar aproximar as características do bioóleo com as do óleo de petróleo foi feita a pirólise catalítica, pois a zeólita ZSM-5 tem elevada atividade capaz de converter os compostos oxigenados do óleo em hidrocarbonetos.

A fração líquida apresentava elevado número de hidrocarbonetos aromáticos, sendo sua concentração bastante superior no líquido da pirólise catalítica. Entre os hidrocarbonetos aromáticos encontravam-se tolueno, etil benzeno, naftaleno, metil naftaleno, bifenil, dimetil naftalenos, trimetil naftalenos, tetrametil naftalenos, fenantreno, antraceno, metil fenantreno, dimetil fenantreno, pireno, metil pireno. Compostos oxigenados, principalmente fenólicos também foram encontrados em grande quantidade como: fenol, cresol, guaiacol, etil fenol, dimetil fenóis, metil guaiacol, trimetil fenóis, tetrametil fenóis, siringol, propenil metóxi fenóis, naftóis, metil naftóis, dimetil naftóis e trimetil naftóis [Williams & Nugranad, 2000].

Os produtos líquidos obtidos na pirólise de biomassas lignocelulósicas, conforme Demirbas, originam-se da decomposição de macromoléculas que geram fragmentos instáveis e reativos que reagem entre si formando compostos. Reações de repolimerização ocorrem na fase gasosa dando origem aos componentes do bioóleo.

A fração líquida consiste em duas fases, uma aquosa, que apresenta elevada quantidade de compostos organo-oxigenados, e uma fase não aquosa que apresenta compostos orgânicos insolúveis, principalmente aromáticos. Esta fase é chamada bioóleo ou alcatrão e, devido a sua composição, é de grande interesse. O conteúdo de fenol aumenta e o de metoxil diminui com o aumento da temperatura.

Os principais compostos encontrados, segundo o autor, na fração líquida obtida da pirólise de madeira, constituem-se de: ácido acético; 1-hidróxi propanona; metanol,

1-hidróxi 2-butanona; furfural; 2,6-dimetóxi fenol; levoglicosano; 4-metil 2,6-dimetóxi fenol; guaiacol; ácido fórmico; ácido propiônico; etanal; butanodiona; 2,3-pentanodiona; ácido valérico; 5-metil furfural; ácido butírico; propanona; ácido acrílico; butanona; acetato de metila; 2-metil ciclo pentanona e ciclopentanona [Demirbas, 2000].

A organização Alten (Alternative energy) desenvolveu processo de pirólise em pequena escala para converter resíduos agrícolas e florestais em combustíveis. A temperatura usada foi de 500 °C, o bioóleo obtido era preto, viscoso e, às vezes, continha até 15% de carvão vegetal, o que lhe conferia textura granulosa.

Segundo os autores, nos anos 80 foi instalado, na Suíça, um reator de leito fluidizado para pirólise lenta, utilizando como biomassa vários resíduos agro-florestais. O bioóleo, obtido desses resíduos apresentava elevada viscosidade, mas, mesmo assim, foi utilizado com sucesso no aquecimento de caldeiras em hospitais [Bridgwater & Peacocke, 2000].

Na pirólise lenta, em reator de leito fixo, em batelada e escala de bancada, utilizando como biomassa, casca de madeira (*Pinus brutia*) foram obtidos líquidos constituídos por duas frações, uma aquosa e uma oleosa. O bioóleo obtido a 450 °C, foi caracterizado por GC-MS, IR, NMR. As frações presentes no bioóleo são compostas de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, incluindo aromáticos policíclicos, fenóis com predominância para frações polares e oxigenadas. O bioóleo apresentou fórmula empírica $\text{CH}_{1,43}\text{O}_{0,332}\text{N}_{0,0013}$, possuindo características semelhantes ao óleo de petróleo [Sensöz, 2003].

Maggi & Delmon, compararam quatro bioóleos obtidos por pirólise lenta de madeira (acácia, carvalho, eucalipto e casca de pinho) em um reator em batelada, pirólise lenta, tempo de permanência da biomassa de 15 a 30 min, com um bioóleo obtido por pirólise rápida, tempo de permanência da biomassa de 30 ms e 1,5 s em um reator contínuo.

Os bioóleos apresentavam mistura complexa, formada por compostos altamente oxigenados, porém, no bioóleo obtido por pirólise lenta, a concentração de compostos oxigenados foi menor devido ao maior número de reações secundárias de desidratação, descarboxilação e condensação que ocorreram. Grupos fenólicos e

metóxi presentes na fração líquida provêm da pirólise da lignina e grupos carboxil e carbonil originam-se da pirólise da celulose [Maggi & Delmon, 1994].

Pequenas amostras, 10 a 150 mg, de madeira de pinho e de abeto provenientes de diferentes países (Escócia, Áustria, Estados Unidos e Noruega) foram submetidas ao aquecimento lento até atingir 550 °C, em atmosfera inerte com vazão constante de 40 mL min⁻¹ de N₂, em reator em batelada (reator em miniatura). Formaram-se compostos orgânicos oxigenados, como: fenóis, fenóis metoxilados, aldeídos, ácidos e cetonas. As espécies de pinho produziram maior quantidade de terpenos e menor quantidade de fenóis metoxilados do que as espécies de abeto. Os fenóis metoxilados são formados pela decomposição da lignina [Ingemarsson, Nilsson, Nilsson, Pedersen & Olsson, 1998].

Pequenas porções de madeira de videiro de diferentes espécies foram utilizadas como biomassas e foram submetidas a pirólise lenta, em reator em batelada, em atmosfera inerte (N₂) com vazão inicial de 40 mL min⁻¹ que durante a formação de compostos com massa molecular maior foi aumentado para 90 mL min⁻¹ e temperatura de 550 °C. O alcatrão obtido constituía-se de uma mistura complexa de compostos orgânicos oxigenados, tais como: fenóis, ácidos, cetonas, ésteres, aldeídos e álcoois [Nilsson, Ingemarsson, Pedersen & Olsson, 1999].

Na fração líquida da pirólise lenta de palha de colza, feita em reator em batelada, de leito fixo e em escala de bancada, frações de 30 g, foram encontrados compostos aromáticos, fenóis, compostos portadores de grupos carbonil e metil [Karaosmano, Tetik & Göllü, 1999].

Na pirólise realizada utilizando como biomassa caroço de cereja, em reator em batelada, a fração líquida constituía-se de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, compostos hidroxílicos e carbonílicos [González, Encinar, Canito, Sabio & Chacón, 2003].

Pirólise lenta foi realizada à baixa temperatura (400 °C) utilizando lodo gerado em refinarias de óleo, que geralmente é descartado em aterros sanitários ou incinerado. Trata-se de um sistema em escala industrial, portanto, o reator deve ter sido de sistema contínuo. Além de conter metais pesados que constituem problema ambiental, o lodo também apresentava compostos de enxofre e hidrocarbonetos. O principal objetivo

deste processo era produzir óleo com elevado poder calorífico, semelhante ao óleo cru. O óleo constituía-se principalmente de hidrocarbonetos alifáticos com predominância para C_{10} a C_{20} e pôde ser aproveitado no próprio processo de aquecimento. No óleo, também foram encontrados $9,3 \text{ g kg}^{-1}$ hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH). O óleo recuperado na pirólise, misturado com óleo combustível, foi usado industrialmente [Steger & Meißner, 1996].

A fração líquida obtida na pirólise de pneu, feita por Williams, Besler & Taylor (1990) em reator em batelada, de leito fixo e, em escala de bancada, apresentava elevada concentração de hidrocarbonetos aromáticos. O óleo constituía-se principalmente de benzeno, tolueno, xileno, estireno, naftaleno, bifenil, pireno, antraceno, fenantreno dentre outros.

3.8.4. Rendimento em fração líquida

A composição e rendimento dos líquidos condensados variam segundo a tecnologia e os parâmetros utilizados. O tipo e propriedades físico-químicas da biomassa também são variáveis que influenciam características, composição e rendimentos dos líquidos condensados [Rocha, Pérez & Cortez, 2004].

Na pirólise rápida de casca de arroz, sistema em batelada, em reator de leito fixo, ocorreu aumento de rendimento do produto aquoso, com aquecimento direto até atingir temperatura de $650 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Acima desta temperatura ocorreu redução da fração aquosa. Utilizando tempo de permanência da biomassa igual a 5 s nos patamares correspondentes a 445 , 650 e $920 \text{ }^{\circ}\text{C}$ também aumentou o rendimento da fração aquosa apenas até $650 \text{ }^{\circ}\text{C}$, porém o rendimento até a referida temperatura é maior com permanência de 5 s, e a redução a partir de $650 \text{ }^{\circ}\text{C}$ é mais acentuada, se comparada ao aquecimento direto [Figura 18(a)] [Lin, Chang & Rei, 1986].

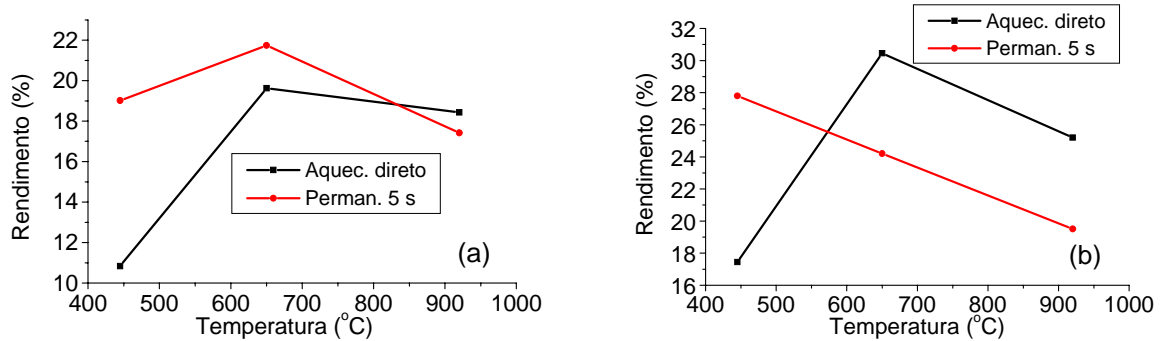


Figura 18. Rendimento em frações líquidas obtidas na pirólise rápida da casca de arroz, sistema em batelada, em reator de leito fixo (a) aquoso e (b) bioóleo [Lin, Chang & Rei, 1986].

Para o bioóleo, o rendimento a 445 °C foi maior com tempo de permanência de 5 segundos, porém em 650 °C o rendimento foi maior para aquecimento direto, sem patamar com tempo de permanência. A partir de 650 até 920 °C houve redução em rendimento de bioóleo para os dois casos, conforme visto na Figura 18(b) [Lin, Chang & Rei, 1986].

Os mesmos autores compararam resultados obtidos por pirólises de três biomassas (casca de arroz, celulose e lignina). Os patamares de temperaturas e tempos de permanência utilizados já foram citados anteriormente e constam na Tabela 8. A taxa de aquecimento foi de 1.500 a 2.000 °C s⁻¹; foi utilizado reator em batelada e de leito fixo. Para temperaturas inferiores a 800 °C, o tempo de permanência foi significativo para a formação dos produtos, enquanto a temperaturas mais elevadas a pirólise se completa durante o aquecimento.

Na pirólise da celulose, o produto formado em maior quantidade foi o alcatrão líquido e na pirólise da lignina o maior rendimento ocorreu para o carvão, portanto o rendimento para os produtos da casca de arroz está relacionado com o teor de celulose e de lignina presentes na casca de arroz (Tabela 8) [Lin, Chang & Rei, 1986].

Tabela 8. Produtos líquidos obtidos na pirólise rápida da casca de arroz, celulose e lignina [Lin, Chang & Rei, 1986].

Amostra															
Casca de arroz				Celulose		Lignina									
Tempo de permanência (s)															
0			5			5		5							
Temperatura (°C)															
445			650			920			445		650		920		
Produtos (m %)															
Líquidos															
Acetaldeído	0,01	0,50	0,51	0,10	0,51	0,49	0,01	0,48	0,50	0,33	0,28				
Furano	-	0,01	0,01	-	0,01	0,01	0,02	0,03	-	-	-				
Aldeído propiônico	-	0,04	0,08	-	0,05	0,04	-	0,16	0,02	0,01	0,01				
Acetona	0,12	0,42	0,55	0,08	0,55	0,60	0,15	0,39	-	-	0,01				
2-metilfurano	-	0,01	0,02	-	0,01	0,02	-	0,06	-	-	-				
Metiletilcetona	0,20	0,34	0,23	0,38	0,32	0,16	0,12	0,42	-	-	-				
Benzeno	-	0,02	0,20	-	0,02	0,20	-	0,02	-	-	0,04				
2,5-dimetilfurano	-	0,17	0,07	0,16	0,17	0,10	0,02	0,09	-	-	-				
H ₂ O	10,51	17,78	16,76	18,3	20,1	15,80	13,44	10,46	13,07	19,44	18,20				
Alcatrão	17,44	30,46	25,20	27,80	24,2	19,50	54,09	59,80	3,74	5,78	3,64				

O rendimento de líquidos, verificado na pirólise de casca de arroz, feita em reator de sistema contínuo e de leito fluidizado, foi influenciado pela temperatura e pelo uso de catalisador. Aumentando a temperatura, o rendimento de bioóleo diminuiu (Tabela 9). Aumentando a temperatura, a fração aquosa também chamada ácido pirolenhoso, aumentou. Aumento mais intenso ocorreu entre 450 e 500 °C. Após 500 °C o rendimento da fração aquosa continuou aumentando, porém com menos intensidade. Isto ocorreu até 600 °C, que foi a temperatura mais elevada utilizada pelos autores. [Williams & Nugranad, 2000].

Usando catalisador, zeólita ZSM-5 o rendimento do bioóleo diminuiu muito, isto ocorreu porque o catalisador retirou o oxigênio do bioóleo aumentando a formação de água e gases como CO e CO₂. O tamanho dos poros e a atividade catalítica da zeólita ZSM-5 propicia a redução do teor de oxigênio no bioóleo. Esta redução pode ser

observada na análise elementar dos bioóleos obtidos em processos não pirolítico e pirolítico, utilizando os mesmos parâmetros [Williams & Horne, 1994].

Tabela 9. Rendimentos dos produtos líquidos obtidos da pirólise não catalítica e da pirólise catalítica da casca de arroz segundo Williams & Nugranad (2000)^a e análise elementar do bioóleo conforme Williams & Horne (1994)^b.

Temperatura	Produtos líquidos ^a		Componentes do bioóleo ^b		
	Água(%)	Óleo(%)	C	H	O
Pirólise					
400°C	12,5	46,5	53,8	7,4	38,8
450 °C	13,5	43,5	50,6	7,2	42,3
500 °C	17,0	37,0	55,1	7,2	37,7
550 °C	18,0	28,5	52,1	7,6	40,2
600 °C	19,0	21,5	51,4	7,0	41,5
Pirólise catalítica					
550 °C - 400 °C	28,1	7,2	77,6	7,7	14,5
550 °C - 450 °C	25,2	6,7	79,7	7,8	12,5
550 °C - 500 °C	19,5	4,4	83,9	7,9	8,1
550 °C - 550 °C	18,4	3,8	84,1	7,6	8,3
550 °C - 600 °C	18,3	3,4	84,2	7,6	8,2

O rendimento de bioóleo diminuiu com o aumento da temperatura devido a reações secundárias (Figura 19) [Williams & Nugranad, 2000].

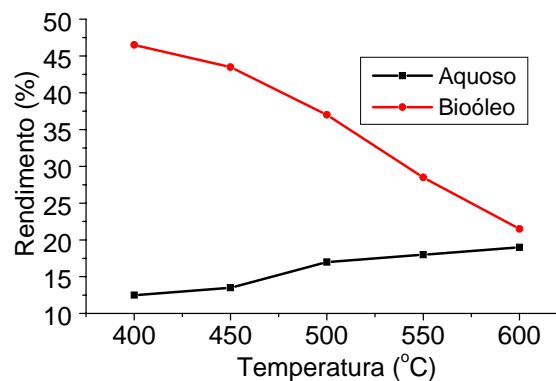


Figura 19. Rendimento em fração aquosa e em bioóleo obtidos na pirólise rápida da casca de arroz, sem catalisador [Williams & Nugranad, 2000].

A fração líquida obtida na pirólise de casca de arroz apresentou hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH). O elevado teor de sílica contido na casca de arroz pode

ter influenciado na decomposição térmica da mesma e ter contribuído para a formação PAH presentes no bioóleo [Williams & Horne, 1994].

Sabe-se que queimar biomassa, atualmente, ainda se constitui em uma técnica comum para livrar-se de resíduos agrícolas, embora tal combustão gere poluentes atmosféricos, como CO_x, NO_x, SO_x, hidrocarbonetos, compostos orgânicos voláteis (VOCs) e PAH e, conseqüentemente, seja prejudicial aos seres humanos.

Korenaga, Liu & Huang (2001) dedicaram-se a pesquisar a influência de diferentes percentagens de água na emissão de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos durante a queima da palha de arroz.

PAH são compostos que contêm 2 a 8 anéis aromáticos, são estáveis, resistentes à degradação, facilmente transportados pelos gases da atmosfera.

O principal objetivo desta pesquisa foi discutir a influência do teor de umidade na geração de PAH provenientes da queima da palha de arroz. Considerando que alguns destes PAH são mutagênicos e carcinogênicos, otimizar o processo consiste em reduzir o teor de PAH.

As amostras secas foram preparadas usando, para cada uma delas, 50 g de palha de arroz e diferentes quantidades de água até obter 0, 5, 10, 15, 20, 25 e 30% de umidade. A mistura permaneceu em repouso até que toda água tivesse sido absorvida pela palha. As amostras foram submetidas à combustão e os teores de PAH foram detectados por GC-MS, tendo os autores encontrado 12 diferentes espécies de PAH. Os gases provenientes da palha úmida apresentavam de 1 a 7 mg de PAH kg⁻¹ de palha, apresentando pequena variação. A combustão de palha seca produziu maior quantidade de PAH, próximo a 38 mg de PAH kg⁻¹.

Segundo Demirbas (2000), o ácido pirolenhoso obtido na pirólise de biomassas lignocelulósicas constituiu-se de, aproximadamente, 50% de metanol, 18% acetona, 7% de ésteres, 6% de aldeídos, 0,5% de etanol e 18,5% de água, porém estes rendimentos, assim como a composição, podem variar de acordo com a biomassa e de acordo com os parâmetros utilizados. O rendimento de bioóleo aumentou de 18 para 33% quando a temperatura passou de 400 para 600 °C.

A fração líquida obtida na pirólise de biomassa lignocelulósica constituía-se, entre outros, de aldeídos, ácidos, fenóis, álcoois e cetonas [Rocha, Pérez & Cortez,

2004]. Resultados semelhantes já foram obtidos em outros processos pirolíticos de biomassa lignocelulósica (Tabela 10) [www.nest.efei.br].

Tabela 10. Principais componentes e intervalos de rendimentos dos compostos encontrados na fração líquida obtida na pirólise de biomassa lignocelulósica [www.nest.efei.br].

Produto	% em massa
Água	20 – 30
Fragmentos de lignina: lignina pirolítica insolúvel	15 – 30
Aldeídos: formaldeído, acetaldeído, hidroxiacetaldeído, glioxal, metilglioxal	10 – 20
Ácidos carboxílicos: fórmico, acético, propiônico, butírico, valérico, capróico, glicólico, hidroxiacético	10 – 15
Carboidratos: celobiose, D-levoglicosano, oligossacarídeos, 1,6-anidroglicofuranose	5 – 10
Fenóis: fenol, cresol, guaiacóis, seringóis	2 – 5
Álcoois: metílico, etílico	2 – 5
Cetonas: acetona, ciclo pentanona	1 – 5
Furfurais	1 – 4

A fração líquida da pirólise de resíduos de madeira, conforme Bridgwater & Peacocke (2000) pode chegar a aproximadamente 54%, da qual 14 a 24% representa o conteúdo de água. O rendimento e a composição da fração aquosa e do bioóleo dependem, conforme já citado, tanto do processo e dos parâmetros utilizados quanto do tipo de biomassa pirolisada. Compostos presentes constituem-se geralmente de hidrocarbonetos aromáticos mono e policíclicos, fenóis, ácidos, ésteres, éteres e cetonas, porém em diferentes frações.

Líquidos obtidos na pirólise lenta de casca de madeira (*Pinus brutia*), aumentam o rendimento até 450 °C. A partir de 450 °C a fração líquida (aquoso e bioóleo) diminui [Sensöz, 2003].

Bioóleos foram obtidos por pirólise lenta e por pirólise rápida de madeira. Na pirólise lenta, reator em batelada, a temperatura máxima usada foi de 500 °C, o tempo de permanência da biomassa foi de 15 e 30 min e o rendimento da fração líquida foi 15 a 20%; na pirólise rápida, em reator de sistema contínuo, a temperatura foi de 400 e 950 °C, o tempo de permanência da biomassa foi de 30 ms e 1,5 s e o rendimento foi de 55 a 60%, chegando às vezes a aproximadamente 80%, porém, a qualidade do

bioóleo obtido por pirólise lenta era superior, pois seu poder calorífico (5.980 cal g^{-1}) era 19% superior ao obtido por pirólise rápida (5.023 cal g^{-1}). A viscosidade para o bioóleo obtido por pirólise lenta era maior devido ao menor teor de água que, no bioóleo de pirólise lenta não ultrapassava 5% e no bioóleo de pirólise rápida chegava a mais de 30% [Maggi & Delmon, 1994].

Embora, o rendimento e os produtos obtidos na pirólise de resíduos de madeira dependam dos parâmetros e da composição da biomassa, algumas frações são específicas de determinados componentes da biomassa e estas acabam sempre se formando, embora ocorram variações no processo, como por exemplo, a formação de compostos fenólicos provenientes da decomposição da lignina [Ingemarsson, Nilsson, Nilsson, Pedersen & Olsson, 1998].

Resíduos de diferentes tipos de madeira (carvalho, faia, pinheiro) foram submetidos à pirólise na ausência de ar atmosférico e à baixa temperatura com o principal objetivo de produzir bioóleo. O reator pode ser de sistema contínuo ou em batelada. O bioóleo obtido, denominado bioóleo cru, deverá ser misturado, em diferentes percentagens, ao óleo diesel formando emulsões para serem testadas como combustíveis em motores [Chiaramonti, Bonini, Fratini, Tondi, Gartner, Bridgwater, Grimm, Soldaini, Webster & Baglioni, 2003].

Na pirólise, utilizando como biomassa caroço de cereja, feita em reator em batelada, o rendimento da fração líquida para temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ foi de 34,4%, aumentando a temperatura até $500 \text{ }^\circ\text{C}$ o rendimento aumentou para 53,8%, elevando a temperatura até $800 \text{ }^\circ\text{C}$ o rendimento da fração líquida diminuiu para 32,3%. Aumentando a taxa de aquecimento de 5 para $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, a fração líquida passou de 58,0 para 56,2% [González, Encinar, Canito, Sabio & Chacón, 2003].

A fração líquida da pirólise lenta de palha de colza, feita em reator em batelada, apresentou duas fases, uma aquosa, maior para taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e que aumentou até $550 \text{ }^\circ\text{C}$ [Figura 20(a)] e outra oleosa que aumentou à medida que a temperatura aumentava de 350 para $650 \text{ }^\circ\text{C}$ e que foi maior com taxa de aquecimento igual a $30 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ [Figura 20(b)]. A biomassa permaneceu durante 30 min à temperatura máxima, [Karaosmano, Tetik & Göllü, 1999].

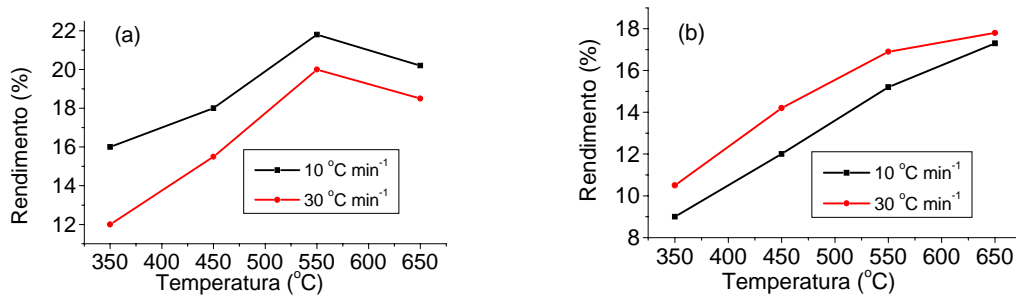


Figura 20. Rendimento em frações líquidas obtidas da pirólise da palha de colza com taxa de aquecimento de 10 e 30 °C min⁻¹, (a) fração aquosa (b) bioóleo [Karaosmano, Tetik & Göllü, 1999].

Na pirólise lenta à baixa temperatura (400 °C) utilizando lodo gerado em refinarias de óleo os autores encontraram para a fase oleosa rendimento correspondente a 34,8%. O óleo obtido apresentava elevado poder calorífico, razão pela qual pôde ser utilizado industrialmente [Steger & Meißner, 1996].

A fração líquida obtida na pirólise de pneu, feita em reator em batelada, variou de acordo com a temperatura e a taxa de aquecimento. Desta fração líquida foi retirado o óleo que representou 5% do resíduo inicial. Aumentando a temperatura de 300 para 720 °C e a taxa de aquecimento de 5 para 80 °C min⁻¹ o rendimento da fração líquida aumentou de 3,6 para 58,8%.

Utilizando temperaturas entre 420 e 720 °C, diferentes taxas de aquecimento geraram compostos com diferentes massas moleculares, para taxa de 5 °C min⁻¹: massa molecular de 200 a 230; para 20 °C min⁻¹: massa molecular de 190 a 230; para 40 °C min⁻¹: massa molecular 210 a 220 e para 80 °C min⁻¹ a massa molecular variou de 190 a 200 [Williams, Besler & Taylor, 1990].

3.8.5. Composição do resíduo sólido

A fração sólida obtida na pirólise apresenta, como regra geral, elevado teor de carvão e baixo teor de minerais. A casca de arroz é uma das poucas biomassas que apresenta elevado teor de minerais em relação às demais biomassas, aproximadamente 20% da massa seca de casca de arroz inicial corresponde a

minerais, principalmente sílica, isto significa que aproximadamente 40% do carvão obtido de casca de arroz são inorgânicos.

O carvão, obtido da pirólise de biomassas lignocelulósicas, pode possuir aplicação industrial, ou, também, pode ser usado para gerar energia, porém o resíduo sílico-carbonoso obtido de casca de arroz não apresenta as mesmas aplicações industriais que os demais. O carvão gerado na pirólise de casca de arroz não pode ser empregado em processos siderúrgicos devido ao elevado teor de silício que prejudica a qualidade do ferro ou aço obtidos.

Embora o uso de carvão industrial tenha sido abandonado pela maioria dos países, o Brasil e a Austrália ainda mantêm indústrias de aço que utilizam carvão para reduzir o ferro e produzir ligas metálicas [Rocha, Pérez & Cortez, 2004]. De acordo com a ABRACAVE (Associação Brasileira de Carvão Vegetal), em 1999 o Brasil produziu 26,9 Mm³ de carvão.

Carvão obtido na pirólise de madeira à baixa temperatura apresenta 88,0% de carbono; 8,1% de hidrogênio; 3,2% de oxigênio e menos de 0,1% de cinza [Bridgwater, 2003]. Aumento da temperatura da pirólise ou do tempo de permanência da biomassa submetida ao aquecimento propicia o aumento do teor de carbono no carvão.

A lignina presente em materiais lignocelulósicos é a principal responsável pela formação de carvão em processos pirolíticos. À medida que reações primárias rompem ligações mais fracas liberando compostos voláteis, forma-se uma estrutura sólida, o carvão (Figura 21) [Lohmann, 2001].

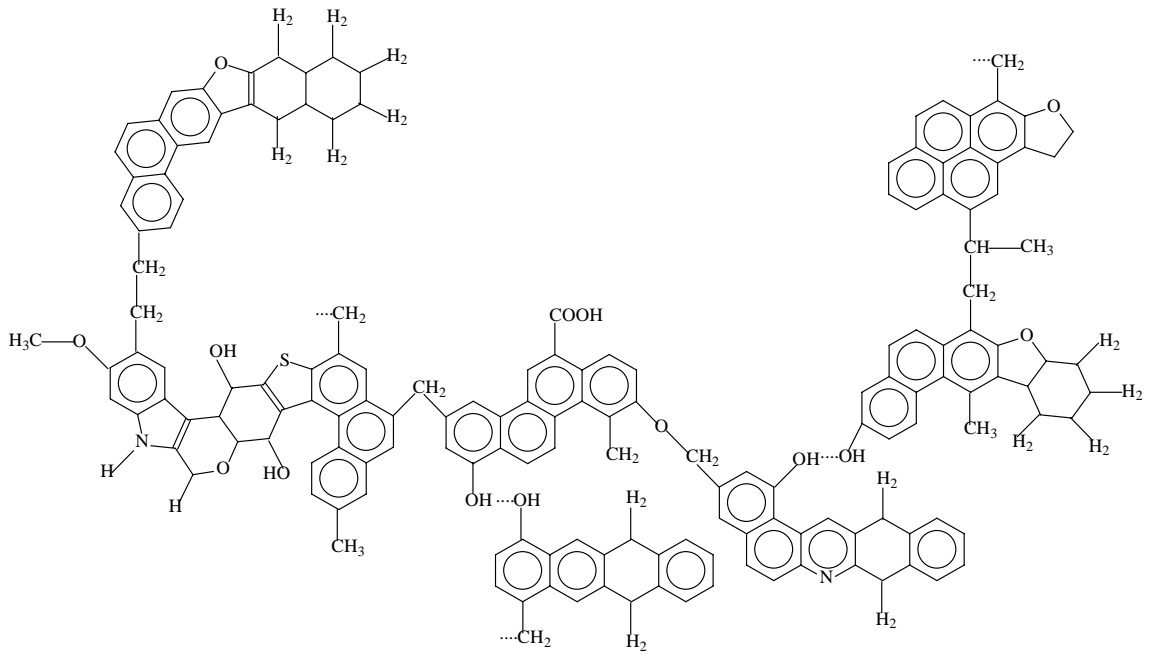


Figura 21. Carvão de madeira [Lohmann, 2001].

À medida que a temperatura ou o tempo de permanência aumentam, acontecem reações secundárias, rompendo e formando ligações através de reações de desidratação, eliminação de CO₂, CH₄ que levam à fragmentação da superfície, originando materiais de massa molecular média (Figura 22).

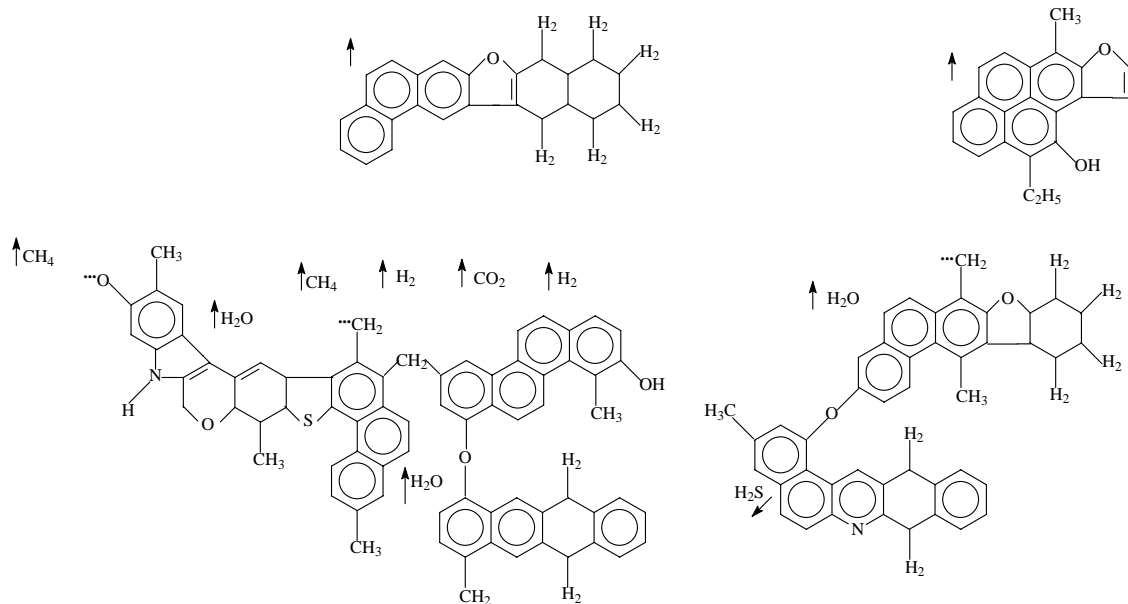


Figura 22. Compostos formados após ocorrência de reações secundárias em carvão obtido da pirólise da madeira [Lohmann, 2001].

Temperaturas mais elevadas provocam reações na superfície das estruturas formadas. Nesta etapa ocorre a eliminação, principalmente de H_2 , CO , CH_4 , responsáveis pelo aumento de fração de gasosa, estas eliminações, conforme já citado, aumentam o teor de carbono presente no carvão (Figura 23) [Lohmann, 2001].

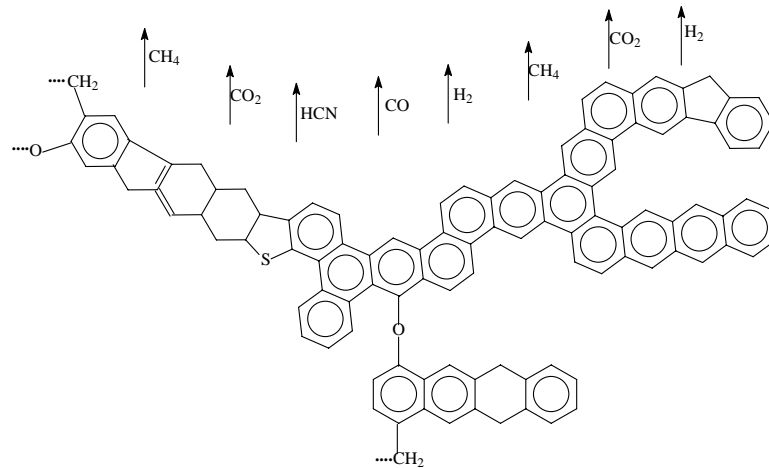


Figura 23. Estrutura condensada de carvão obtido na pirólise de madeira a alta temperatura ou sob longo tempo de permanência da biomassa [Lohmann, 2001].

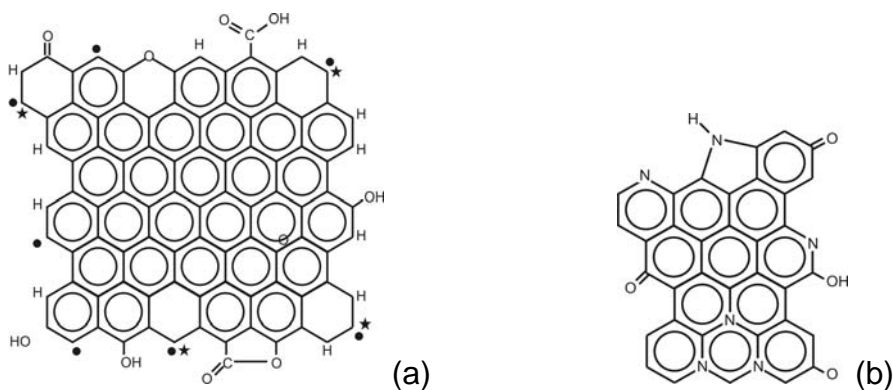
As reações secundárias aumentam a porosidade do carvão, uma vez que, mesmo submetido a temperatura elevada, parte do carvão mantém a estrutura do precursor. A eliminação de moléculas forma microporos tipo fenda originando partículas heterogêneas.

Um modelo de estrutura de carvão ativado (Figura 24), apresenta o carvão formado por lençóis aromáticos empilhados, freqüentemente curvos com separação variável entre pilhas. A elevação de temperatura também aumenta a aromaticidade do carvão [Soares, 2001].



Figura 24. Esquema da estrutura de carvão ativado [Soares, 2001] adaptado de *Stoeckli* (1990).

A superfície do carvão ativo pode conter átomos como hidrogênio, oxigênio, enxofre, fósforo e outros. O conteúdo destes átomos pode estar relacionado com a composição do precursor ou com o processo de ativação. A polaridade dos grupos funcionais gerados por estes átomos é altamente influenciada pela estrutura química de seus vizinhos, razão pela qual grupos funcionais presentes na superfície do carbono diferem de grupos funcionais semelhantes, presentes em compostos orgânicos. Estes átomos podem estar na superfície do carvão [Figura 25(a)], ou podem estar inseridos dentro da estrutura carbonosa [Figura 25(b)] [László, Josepovits & Tombácz, 2001].



Figuras 25. Estrutura de uma camada de carvão ativo com átomos diferentes de carbono (a) na superfície da estrutura e (b) na superfície e inseridos na estrutura [László, Josepovits & Tombácz, 2001].

O desempenho do carvão ativado está relacionado com sua superfície química e com a estrutura dos poros (Figura 26) que gera a área superficial.

Baseado nas propriedades de adsorção, a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) propõe a seguinte classificação para os poros:

Microporos: apresentam diâmetro inferior a 2 nm; contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns.

Mesoporos: com diâmetro entre 2 e 50 nm; são importantes para a adsorção de moléculas grandes tais como corantes. Estes poros são responsáveis pela maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.

Macroporos: possuem diâmetro maior que 50 nm; são normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas [Soares, 2001].

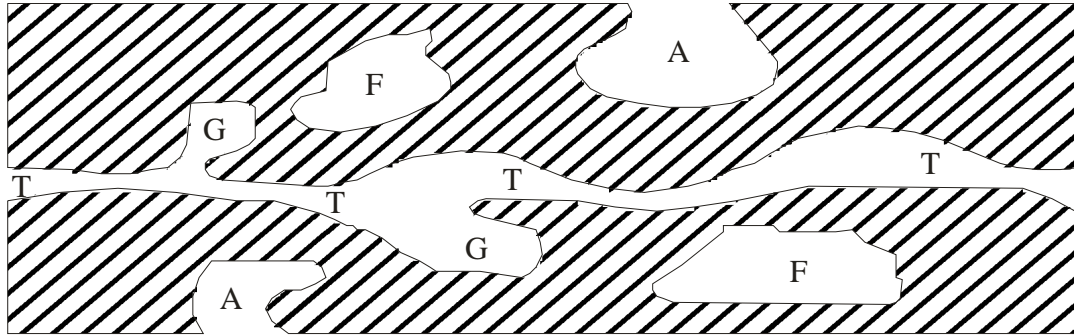


Figura 26. Tipos de poros encontrados em adsorvente sólido: (T) transporte, (A) aberto, (F) fechado e (G) gaiola, conforme IUPAC [Soares, 2001].

De acordo com Antal, Allen, Dai, Shimizu, Tam & Grønli (2000), o carbono necessário às indústrias pode ser obtido de resíduos agro-florestais; briquetes feitos de carvão de casca de arroz podem abastecer indústrias de ferrossilício. O uso de carbono de biomassa em indústrias metalúrgicas pode reduzir a emissão de gases poluentes e oportunizar novos empregos desenvolvendo agronegócios.

3.8.6. Rendimento em resíduo sólido

Conforme Lin, Chang & Rei (1986), na pirólise rápida de casca de arroz, o rendimento de resíduo carbonoso diminuiu com o aumento da temperatura. Utilizando aquecimento direto, sem patamar de temperatura, o rendimento de resíduo sólido foi de 60,6% para temperatura de 445 °C, e de 24,2% para 920 °C. Utilizando patamares de temperatura e tempo de permanência de 5 s em cada patamar o rendimento de resíduo sólido é de 41,7% para 445 °C e de 25,1% para 920 °C (Figura 27).

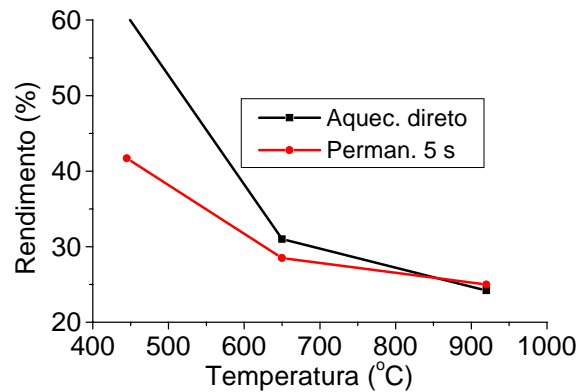


Figura 27. Rendimento em resíduo carbonoso obtido na pirólise rápida da casca de arroz, com aquecimento direto, sem patamar de temperatura e com patamares e tempo de permanência de 5 s em cada patamar [Lin, Chang & Rei, 1986].

Os mesmos autores observaram que na pirólise rápida da celulose, feita em reator em batelada, elevando a temperatura de 445 para 650 °C o rendimento de produto sólido reduziu de 16,0 para 3,8% e na pirólise rápida da lignina aumentando a temperatura de 445 para 920 °C, o rendimento de resíduo carbonoso diminuiu de 69,9 para 56,4% [Lin, Chang & Rei, 1986].

Pirólise de casca de arroz, feita em reator de sistema contínuo, mostrou a influência da temperatura e do uso de catalisador no rendimento de produto sólido. Aumentando a temperatura de 400 para 600 °C, o rendimento de sólido diminuiu de 33,0 para 25,5% para a pirólise sem catalisador, e na pirólise catalítica praticamente não houve alteração no rendimento, diminuindo de 30,5 para 29,3% [Williams & Nugranad, 2000].

Pesquisa sobre pirólise visando aumentar o rendimento de carvão proveniente de biomassa foi realizada no Instituto de Energia Natural do Havaí (HNEI) em que os autores utilizaram reator de sistema em batelada. O rendimento de carvão aumentou muito quando a pirólise ocorria em recipiente fechado e sob pressão. Este estudo levou à construção de uma planta piloto que obteve rendimento de 42 a 62% para o carvão, quando cada ciclo demorava 1 a 2 h. Várias biomassas provenientes de resíduos agro-florestais foram utilizadas, dentre as quais, casca de arroz.

Os carvões obtidos apresentavam elevado teor de carbono e baixo teor de inorgânicos, com exceção da casca de arroz que, devido ao alto teor de sílica possui mais inorgânicos que os demais.

O rendimento obtido em escala de bancada e em uma planta piloto foi praticamente o mesmo, o que não é regra geral. Normalmente, em escala maior, o rendimento de carvão é maior. Resíduos agrícolas submetidos à pirólise sob pressão originam carvão com elevado conteúdo de carbono fixo [Antal, Allen, Dai, Shimizu, Tam & Grønli, 2000]

A pirólise lenta, denominada pelos autores de carbonização, realizada sob pressão atmosférica, foi estudada para otimização da produção de carvão vegetal e líquido pirolítico a partir de biomassa vegetal, especialmente casca de arroz, bagaço e palha de cana de açúcar. Os carvões vegetais obtidos na pirólise foram caracterizados e, a partir deles, foram preparados carvões ativados com diferentes propriedades. Para o bagaço de cana, o rendimento médio de carvão foi de 28% e para a casca de arroz foi de 45% [Pérez, Medina, Cortéz, Bezzon & Olivares, 2000].

O rendimento de resíduo carbonoso depende fundamentalmente da biomassa, dos parâmetros e do tipo de reator utilizado. Na pirólise rápida de biomassas lignocelulósicas, o rendimento de carvão varia de 7,6 a 31%, podendo em alguns casos ser bem maior [Bridgwater & Peacocke, 2000].

Aproximadamente 40% do resíduo carbonoso obtido na pirólise de casca de arroz constitui-se de inorgânicos. A análise química de cinza obtida da casca de arroz revela percentual de SiO_2 acima de 97,65% [Della, Kühn & Hotza, 2001] e acima de 94,50% tendo como principais impurezas (quantidades inferiores a 1%) K_2O , CaO , Al_2O_3 , MgO , e P_2O_5 (Tabela 11) [Martins, Soares, Fiorentini, Hoffmann, Portugal & Jahn, 2003].

Tabela 11. Composição química, em óxidos, da cinza de casca de arroz [Della, Kühn & Hotza, 2001; Martins, Soares, Fiorentini, Hoffmann, Portugal & Jahn, 2003].

Óxidos	% m/m de óxido encontrada na cinza de casca de arroz	
	Della, Kühn & Hotza	Martins, Soares, Fiorentini et al.
SiO ₂	97,87	94,87
Al ₂ O ₃	0,13	0,61
Fe ₂ O ₃	0,06	0,03
CaO	0,50	0,83
MgO	0,74	1,22
K ₂ O	0,88	1,07
Na ₂ O	0,12	0,77
MnO	0,25	0,59
TiO ₂	0,01	-
P ₂ O ₅	0,71	-

Na pirólise rápida de biomassa lignocelulósica, em reator de sistema contínuo, o rendimento de carvão é de aproximadamente 12%, porém na pirólise lenta, em que o reator deve ser de sistema em batelada, o rendimento de resíduo sólido varia, dependendo da biomassa, pode ser de aproximadamente 20% a 43%. A pirólise rápida propicia o rendimento de líquidos e a pirólise lenta favorece a produção de sólido [Rocha, Pérez & Cortez, 2004]).

Na pirólise de resíduo de madeira, não só a temperatura, mas também a taxa de aquecimento são fatores determinantes no rendimento do carvão. Utilizando temperaturas entre 300 e 500 °C, o rendimento de carvão diminuiu de 59,3 para 45,6% se a taxa de aquecimento for de 7 °C min⁻¹ e reduziu de 54,3 para 41,6% quando a taxa de aquecimento foi de 40 °C min⁻¹ [Sensöz, 2003].

Nos anos 80 um grupo de pesquisadores da Universidade de Tübingen, na Alemanha, dedicou-se a desenvolver uma pesquisa de conversão térmica à baixa temperatura com o objetivo de converter biomassas, como resíduos agrícolas, em combustíveis e materiais que poderiam ser usados por indústrias químicas. Com este trabalho os autores pretendiam contribuir para solucionar os problemas gerados pelos aterros sanitários e pela incineração de resíduos [Bayer & Kutubuddin, 85/86]. O rendimento obtido para o carvão foi de 50 a 60% O princípio era usar aquecimento lento e temperatura baixa, não ultrapassando 350 °C [Bayer, 1984].

Na pirólise de caroço de cereja em atmosfera inerte (N_2), reator em batelada e temperaturas entre 300 e 800 °C, com aquecimento de 5 e 20 °C min^{-1} , o rendimento de produto sólido variou entre 20 e 56,8%. À medida que a temperatura aumentava, o rendimento de carvão diminuía. O carvão obtido apresenta elevado teor de carbono fixo (>76%) [González, Encinar, Canito, Sabio & Chacón, 2003].

Na pirólise lenta de palha de colza o rendimento de resíduo carbonoso diminuiu com aumento de temperatura (Figura 28).

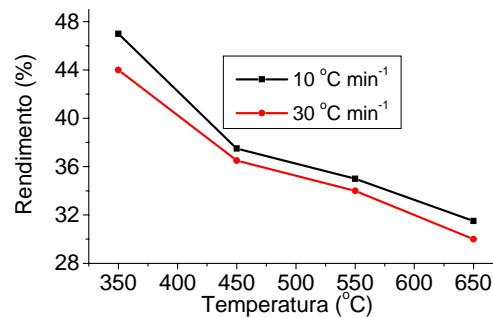


Figura 28. Rendimento em resíduo carbonoso, obtido da pirólise da palha de colza com taxa de aquecimento de 10 e 30 °C min^{-1} [Karaosmano, Tetik & Göllü, 1999].

A pirólise lenta de palha de colza mostrou que o produto sólido (carvão) diminuía acentuadamente com o aumento da temperatura [Karaosmano, Tetik & Göllü, 1999].

Lodos de refinarias de óleo foram pirolisados e o rendimento de carvão correspondeu a 45,0%. O teor de cinza extraído do carvão foi muito baixo, inferior a 0,1 % [Steger & Meißner, 1996].

Na pirólise em que a biomassa constituía-se de pneu, feita em batelada, o fator de maior influência no rendimento de carvão foi a temperatura, porém a taxa de aquecimento também interferiu significativamente no rendimento de produto sólido. Utilizando taxas de aquecimento entre 5 e 80 °C min^{-1} , quando a temperatura foi de 300 °C o rendimento de carvão variou entre 94,0 e 87,6%. Para temperatura de 720 °C o rendimento de carvão reduziu para 38,8% com taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} e para 26,4% com taxa de aquecimento de 80 °C min^{-1} [Williams, Besler & Taylor, 1990].

Resíduos de pneus tratados com KOH foram submetidos à pirólise lenta para obter carvão ativado. Os resíduos foram colocados em um frasco fechado com solução

de KOH mantidos à temperatura de 85 °C e agitados a 100 rpm durante 3 h. Após a agitação, os materiais foram mantidos a 110 °C, sob vácuo, durante 24 h para secagem. Após este tratamento, foi feita a pirólise em atmosfera de N₂, com vazão de 0,1 L min⁻¹ e com aquecimento de 30 °C min⁻¹. As temperaturas utilizadas foram de 600, 700, 800 e 900 °C. Foi feito aquecimento direto da biomassa e a pirólise também foi realizada com tempo de permanência de 1 e 2 h da biomassa em cada temperatura. Na Tabela 12, tem-se as características do carbono obtido quando submetido a diferentes temperaturas e quando submetido à temperatura de 700 °C, porém com diferentes tempos de permanência [Teng, Lin & Hsu, 2000].

O carvão obtido, depois de frio, foi lavado com 250 mL de solução de HCl 0,5 mol L⁻¹, a 85 °C, sob agitação durante 30 min. A mistura foi então filtrada e o carvão passou a ser lavado sob agitação, com água destilada, a 85 °C até o pH da mistura água/carvão tornar-se superior a 6.

Tabela 12. Efeito da temperatura e do tempo de permanência nas características do carvão obtido por pirólise de resíduo de pneu impregnado com KOH [Teng, Lin & Hsu 2000].

Temperatura (°C)	C (%)	BET m ² g ⁻¹	Vol.Poro cm ³ g ⁻¹	Tamanho dos poros		Diâmetro poro Média em nm
				Microporo cm ³ g ⁻¹ /%	Mesoporo cm ³ g ⁻¹ /%	
600	26	116	0,22	0,051/23	0,17/77	7,7
700	16	474	0,38	0,23/60	0,15/40	3,2
800	12	411	0,57	0,19/33	0,38/67	5,5
900	11	306	0,45	0,11/24	0,34/76	5,9
Tempo(h) a 700 °C						
0	16	474	0,38	0,23/60	0,15/40	3,2
1	14	397	0,57	0,19/33	0,38/67	5,7
2	12	285	0,57	0,080/14	0,49/86	8,0

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Preparação da biomassa casca de arroz

Como biomassa utilizou-se casca de arroz, fornecida pelo beneficiador local (INDUBER) que foi cominuída em micromoinho (Marconi Modelo TE 048) e tamisada em agitador de peneiras (Bertel) para análises granulométricas. Foi utilizada a fração com partículas de diâmetro entre 0,18 e 0,30 mm para o trabalho de investigação. O material, assim preparado, foi seco em estufa Biomatic até massa constante (1 h a 105 °C). A massa foi confirmada em balança analítica (Marte AI 500) e a biomassa foi, então, pirolisada no forno bipartido tubular (Maitec).

4.2. Processo de pirólise de casca de arroz à baixa temperatura

Fez-se a conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura (pirólise) em atmosfera inerte, conforme esquematizado na Figura 29(a). Amostras de 30,0 g, pesadas e preparadas como descrito no item 4.1, foram colocadas em barqueta de vidro borossilicatado (diâmetro externo = 1,5 cm e comprimento = 25,0 cm), a barqueta foi, então, inserida no reator de vidro borossilicatado (diâmetro externo = 3,0 cm e comprimento = 50,0 cm). Este conjunto foi, por sua vez, colocado dentro de um forno bipartido tubular (FT-1200/BI) com controlador microprocessado PID com 10 (dez) rampas e patamares de tempo e temperatura. Adaptou-se ao forno um sistema de inclinação de 45 °. Um condensador foi colocado à saída do reator para resfriamento e condensação dos produtos formados.

A pirólise foi feita sob atmosfera de N₂ (pré-aquecido), com vazão constante de aproximadamente 0,5 L min⁻¹.

O sistema utilizado para a conversão térmica, resfriamento e coleta de produtos pode ser visto nas Figuras 29(a, b, c).

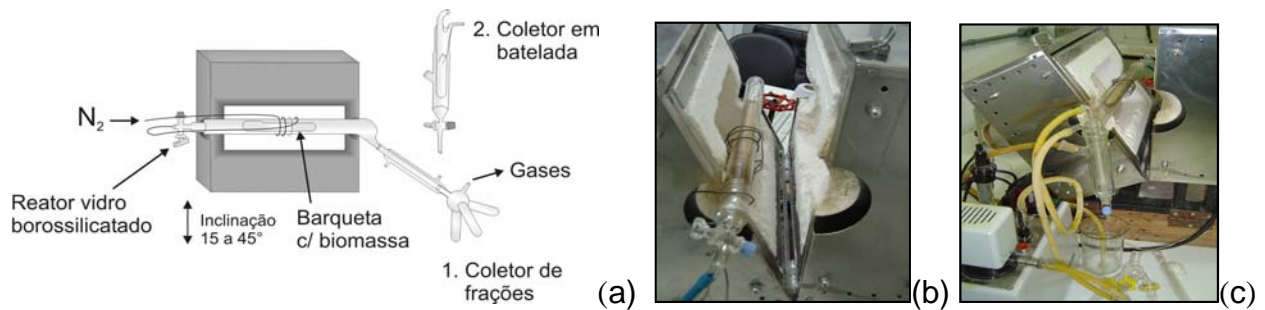


Figura 29. Sistema de conversão térmica de biomassa à baixa temperatura, (a) vista do forno aberto e vidraria utilizada no processo de pirólise, no resfriamento e no sistema de coleta; (b) fotografia da vista lateral de entrada do forno; (c) fotografia da vista lateral de saída do forno.

4.3. Reator utilizado para pirólise de casca de arroz à baixa temperatura

Testar reatores não foi objetivo deste trabalho, embora se saiba que constitui um parâmetro importante nos rendimentos. Utilizou-se um forno de leito fixo, aquecido eletricamente por resistência a qual se encontra na parede interna do forno. Todo o processo foi desenvolvido em laboratório, em escala de bancada, que só permite alimentação em batelada, portanto o uso de reator ficou limitado às condições do laboratório.

4.4. Coleta dos produtos obtidos na pirólise de casca de arroz

Iniciou-se o processo pirolítico à temperatura ambiente, aproximadamente 25 °C. A biomassa foi aquecida com taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹ e permaneceu durante 10 min nos patamares correspondentes a 100, 200, 300 e 420 °C, sendo que todo o ciclo demorou aproximadamente 66 min. Após o término do processo pirolítico esperou-se o forno esfriar para retirar o resíduo sílico-carbonoso (sólido) que permaneceu dentro da barqueta. Tal período (início do processo até retirada do sólido) correspondeu a aproximadamente 4 h.

Produtos gasosos não foram coletados e o seu rendimento foi obtido por diferença.

Os produtos líquidos obtidos foram coletados de três diferentes maneiras:

1) Fez-se o fracionamento durante o processo de pirólise. O período inicial de 5 min, correspondente ao tempo necessário para atingir 100 °C, mais o tempo de 10 min em que permaneceu nesta temperatura, foi necessário para o aquecimento da biomassa. Transcorridos 15 min iniciais, até atingir temperatura de 310 °C, foi feita a coleta da fração aquosa. O líquido aquoso foi coletado durante 35 min (intervalo entre 15 e 50 min); a partir de 310 °C até 420 °C, foi feita a coleta do bioóleo. Este intervalo corresponde a aproximadamente 16 min (entre 50 e 66 min). O sistema usado para a coleta encontra-se representado na Figura 30(a) e os produtos coletados podem ser vistos na Figura 30(b) onde o produto amarelo corresponde a fração aquosa e o produto de cor preta corresponde ao bioóleo que está se formando, pois a fotografia foi feita com processo pirolítico em andamento.

2) A coleta dos líquidos, aquoso e oleoso, foi feita em batelada e dentro do mesmo frasco representado na Figura 30(c), sendo fracionada por destilação, sob pressão reduzida. Compostos presentes na fração líquida aquosa começavam a passar para a fase gasosa a partir de 40 °C, no entanto a condensação do líquido aquoso ocorreu entre 40 e 60 °C, sendo que o bioóleo permaneceu sem destilar. Fez-se também a destilação à pressão atmosférica, necessitando, neste caso, temperaturas entre 68 e 95 °C para a destilação da fração aquosa. Testes como, análise elementar e EPR mostraram alteração nos produtos destilados à pressão atmosférica, enquanto teste como FTIR mostrou que, se a destilação for realizada à pressão reduzida, a composição do bioóleo não se altera.

3) Para a coleta dos líquidos aquoso e oleoso procedeu-se da mesma forma que em 2, porém as frações foram separadas por decantação à temperatura ambiente (durante 24 h) ou mantidas durante 4 h, à aproximadamente 4 °C, em geladeira. Na decantação sob temperatura mais baixa (em geladeira), obteve-se em 4 h o mesmo resultado que se obteve em temperatura ambiente durante 24 h.

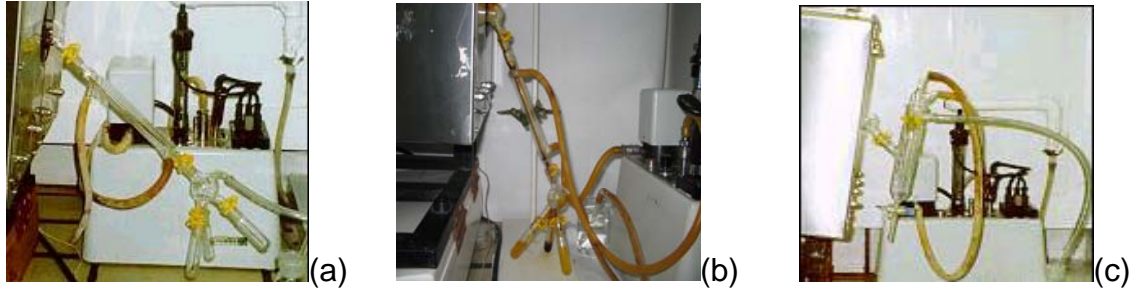


Figura 30. Fotografias do sistema de coleta dos produtos da pirólise (a) sistema para coleta fracionada (b) sistema com produtos líquidos coletados separadamente e (c) sistema para coleta em batelada.

A fração sólida, resíduo sílico-carbonoso, permaneceu no forno e foi retirada após resfriamento do sistema (temperatura ambiente).

Obteve-se a sílica pela calcinação do resíduo sílico-carbonoso em mufla (Heraeus eletronica). Várias frações de sílica foram extraídas submetendo o resíduo sílico-carbonoso a diferentes temperaturas para verificar se a temperatura de calcinação interfere na cristalinidade da sílica. Isto será verificado pela análise de difração de raios-X. Na Tabela 13, encontram-se a temperatura e o tempo em que o resíduo sílico-carbonoso foi tratado.

Tabela 13. Processo de aquecimento do resíduo sílico-carbonoso para obtenção de sílicas com diferentes graus de cristalinidade, de acordo com a temperatura máxima utilizada.

Amostra	Temperatura (°C)/Tempo de permanência (h)				
1	500/1				
2	500/1	600/1	700/1		
3	500/1	600/1	700/1	900/1	
4	500/1	600/1	700/1	800/1	1050/1

4.5. Metodologia para identificação e caracterização de produtos líquidos e sólidos obtidos

As frações líquidas foram submetidas a testes de solubilidade, teor de umidade, índice de saponificação, análise elementar, toxicidade e, analisadas por espectrometria

de IR e UV; NMR de ^{13}C , ^1H ; GC-MS; EPR, fluorescência e, também, submetidas a teste de HHV.

O resíduo sólido foi submetido a testes de caracterização (índice de iodo, azul de metileno e fenazona); de adsorção (ácido acético, corantes têxteis e carboidrato) e análise de BET, teste Blaine, determinação da granulometria a LASER, espectrometria de IR, HR/SSNMR, XRD, SEM e HHV. Tais testes serão discutidos a seguir.

4.5.1. Testes de solubilidade dos produtos líquidos

A partir de testes de solubilidade pretendeu-se identificar a presença de substâncias polares, pouco polares ou apolares na fração líquida, aquosa e bioóleo, obtida.

Para o teste de solubilidade da fração líquida aquosa e do bioóleo utilizaram-se solventes polares, pouco polares e apolares: água destilada/deionizada, solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio, solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido clorídrico, etanol, éter etílico e acetona (Vetec), clorofórmio e hexano (Merck) e óleo diesel.

Colocou-se 5 mL de cada solvente em vidro relógio e adicionou-se uma gota de amostra, misturando-se solvente e amostra com bastão de vidro e observou-se visualmente a solubilidade das amostras.

4.5.2. Teor de umidade do bioóleo

O teor de umidade do líquido aquoso e do bioóleo foram avaliados utilizando Titulador Karl Fischer (Metrohm, modelo 701KF/703KF) com faixa de operação de 10 ppm a 100 %, (MAC-Taquari). Estimou-se o teor de umidade baseado na quantidade de reagente necessário para titular a água presente na alíquota da amostra ensaiada [Garcia, Muradian & Muradian, 2002; Mitchell & Smith, 1948].

4.5.3. Índice de saponificação da fração líquida

O índice ou número de saponificação (SN) mede a quantidade, em mg, de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os hidrogênios ácidos, resultantes da hidrólise completa de 1,0 g da substância.

Pesaram-se 2,0 g da fração líquida aquosa e de bioóleo, adicionou-se, em cada uma, 25,0 mL de solução alcoólica (4%) de hidróxido de potássio. Conectou-se o balão com a amostra a um condensador de refluxo e aqueceu-se em banho-maria, sob ebulição durante 30 min, usando aquecedor Velp Científica. Adicionou-se 1,0 mL de fenolftaleína alcoólica (1%) e titulou-se o excesso de álcali com solução 0,5 mol L⁻¹ de ácido clorídrico. Para fins comparativos fez-se o mesmo teste com óleo de girassol comercial. O índice de saponificação foi encontrado pela fórmula [Farmacopéia Brasileira, 1976]:

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{(b - a) \times 0,02805 \times 1000}{\text{Quantidade da amostra (g)}}$$

Onde: a = mL de ácido clorídrico gasto com amostra

b = mL de ácido clorídrico gasto sem amostra

0,02805 = fator de correção

4.5.4. Análise elementar do líquido aquoso e do bioóleo

Objetivou-se, através da análise elementar, determinar a presença qualitativa e quantitativa de diferentes elementos no bioóleo obtido e assim poder comparar sua composição com a de outros bioóleos.

Determinou-se a concentração de C, H, N e S do líquido aquoso e do bioóleo em equipamento Heraeus-Vario El (em Hanau, Alemanha). O teor de oxigênio foi calculado por diferença. A partir dos resultados da análise elementar determinou-se, para o bioóleo, a razão molar N/C, H/C e O/C.

4.5.5. Absorção na região do infravermelho do bioóleo, do óleo diesel, do resíduo sílico-carbonoso e da sílica

Objetivou-se, através dos espectros do IR, identificar grupos funcionais presentes nos produtos líquidos e sólidos obtidos.

Os espectros de absorção no IR do bioóleo, do óleo diesel, do resíduo sílico-carbonoso e da sílica calcinada foram obtidos em pastilha de KBr (Merck) usando o acessório de HATR, em espectrômetro de IR (Nicolet-Magna 500) com espectro vibracional IR de 4.000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} (UNISC).

4.5.6. Absorção na região do ultravioleta do bioóleo

Os espectros de absorção na faixa correspondente à radiação UV, para o bioóleo foram feitos em espectrofotômetro MultiSpec-1501 Shimadzu na faixa espectral de 200 a 400 nm (LSQIA-UFSM). Usou-se solução alcoólica de bioóleo a 10,0; 12,0; 15,0; 20,0 e 25,0 mg L^{-1} . Utilizou-se, como solvente, o etanol anidro (Merck).

Registrou-se também espectro comparativo de UV entre solução alcoólica de fenol ($20,0\text{ mg L}^{-1}$) e solução alcoólica de bioóleo ($20,0\text{ mg L}^{-1}$), ambas em pH 7,0.

4.5.7. Ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^1H do bioóleo

Para obtenção o espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C , e de ^1H , do bioóleo, usou-se um equipamento Bruker (LRMN-UFSM). Os espectros foram obtidos a 200 e 400 MHz. Utilizou-se como solvente acetona- d_6 (Tédia).

4.5.8. Cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massa do líquido aquoso e do bioóleo

Fez-se cromatografia gasosa do líquido aquoso e do bioóleo em um equipamento Varian Saturn 2100-T (UFRGS). Para tal, utilizou-se coluna com 0,25 mm de diâmetro interno e 30 m de comprimento. As condições cromatográficas utilizadas foram: temperatura do injetor 250 °C; temperatura da interface 280 °C; rampa de aquecimento: temperatura inicial de 80 °C com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ até 280 °C permanecendo nesta temperatura por 10 min.

4.5.9. Ressonância paramagnética eletrônica do bioóleo

Foi feita EPR dos bioóleos não destilado e destilado em um espectrômetro de EPR da Varian E-109 operando na banda-X (~9,4 GHz) com as seguintes condições, extensão: 160 Gauss; freqüência: 2 mW; sensibilidade: 40.000 uV; constante de tempo: 0,128 s; freqüência de modulação: 100 KHz e temperatura: 296,5 K (USP). Para o bioóleo destilado utilizado neste teste a destilação foi realizada sob pressão atmosférica.

4.5.10. Análise por fluorescência do bioóleo

As análises de fluorescência foram realizadas com o bioóleo virgem (sem sofrer intemperismo) em diluição 1:1.000 (v/v) com diclorometano. As amostras foram irradiadas, expostas ao sol (Figura 31), durante 2, 5 e 10 h. Para cada amostra irradiada existe uma amostra não irradiada.



Figura 31. Amostras de bioóleo destilado e não destilado expostas à irradiação (teste de degradabilidade – fotodegradação).

4.5.11. Poder calorífico da biomassa, do bioóleo e do resíduo sílico-carbonoso

Mediu-se o poder calorífico superior da biomassa, do bioóleo e do resíduo sílico-carbonoso para verificar se os mesmos podem ser utilizados como combustíveis.

Determinou-se o HHV em um calorímetro (VEB Vereinigte), Babelsberger (ex-República Democrática Alemã), (LFQ-UFSM) em que a combustão dos materiais foi feita em presença de O_2 e pressão de 20 a 30 atm. Conforme Weast (1972), utiliza-se como padrão, para determinar a capacidade calorífica (C) do calorímetro, ácido benzóico (Reagen), pois seu poder calorífico encontra-se tabelado (6.315 cal g^{-1}).

4.5.12. Índice de iodo do resíduo sílico-carbonoso

Para determinar a microporosidade do resíduo sílico-carbonoso determinou-se o índice de iodo. A microporosidade contribui com a área específica do resíduo sólido e quanto maior a área específica, maior sua qualidade como adsorvente. Número de iodo ou índice de iodo, é definido como a massa de iodo (mg) adsorvida por 1,0 g de carbono.

A técnica, segundo a norma ASTM D4607-94 (American Society for Testing and Materials) consiste na adsorção de iodo presente em uma solução em uma quantidade conhecida de carvão ativo devidamente moído [www.energy.psu.edu/factsheets/Activated%20Carbon%20Facilities.pdf].

Para este teste utilizou-se 1,00 g de amostra seca. Adicionou-se 10,00 mL de ácido clorídrico (Merck) $1,40 \text{ mol L}^{-1}$, agitou-se e adicionou-se 100,00 mL de solução de iodo (Vetec) $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, agitou-se e filtrou-se a mistura. Titulou-se 50,00 mL do filtrado com tiosulfato de sódio (Vetec) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Para fins comparativos fez-se o mesmo teste com carvão ativo industrial [Soares, 2001].

4.5.13. Índices de azul de metileno e de fenazona do resíduo sílico-carbonoso

Segundo Barton (1987), índice de azul de metileno é definido como a quantidade de azul de metileno descolorida por unidade de massa de carvão ativo.

Adicionou-se 25,0 mL de solução $25,0 \text{ mg L}^{-1}$ de azul de metileno em 0,5 g de amostra seca e colocou-se a mistura em banho-maria a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 15 min. A seguir, centrifugou-se a mistura em centrífuga Sigma 3K30 a $10.000 \text{ r min}^{-1}$. Realizou-se a medida de absorvância, em 665 nm, em espectrofotômetro Femto 432 (LSQIA-UFSM). Para fins comparativos, fez-se o mesmo teste utilizando carvão ativo industrial. Comparou-se a absorvância obtida para a amostra com a absorvância obtida com o branco. Obteve-se a absorvância para o branco seguindo os mesmos passos do teste, porém sem amostra [Farmacopéia Brasileira, 1976].

Para o teste de fenazona, que assim como o azul de metileno mede a mesoporosidade do sólido, utilizou-se 0,3 g de amostra seca e adicionou-se 50,0 mL de solução de fenazona a $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, 2,0 g de acetato de sódio, 30,0 mL de solução de iodo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, 10,0 mL de clorofórmio e tiosulfato de sódio $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

4.5.14. Testes de adsorção de ácido acético no resíduo sílico-carbonoso

Todos os testes de adsorção foram feitos por imersão da amostra (resíduo sílico-carbonoso, sílica calcinada e carvão ativo industrial). Para o teste de adsorção de ácido acético prepararam-se 6 soluções de ácido acético (Merck), a 1,00; 0,80; 0,50; 0,25; 0,10 e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Adicionou-se a cada solução ácida, 1,00 g de amostra seca.

Deixou-se a adsorção ocorrer durante 45 min, agitando periodicamente. Esperou-se decantar e filtrou-se. Titulou-se 20,0 mL de cada solução ácida com hidróxido de sódio 1,0 mol L⁻¹. Utilizaram-se as massas de ácido acético adsorvidas, as massas de resíduo sílico-carbonoso e as concentrações finais de ácido para construir Isotermas de Freundlich e Langmuir.

4.5.15. Testes de adsorção de corantes têxteis no resíduo sílico-carbonoso e na sílica calcinada

Mediu-se a capacidade do resíduo sílico-carbonoso e da sílica calcinada de adsorver os corantes têxteis ácido vermelho 1 (C. I. 18.050) e amarelo erionyl 2G (C. I. 18.950), cedidos por uma empresa de Caxias do Sul, RS.

Colocou-se 0,5 g de amostra em solução a 40,0 mg L⁻¹ de ácido vermelho 1 e 0,5 g de amostra em solução de 100,0 mg L⁻¹ de amarelo erionyl 2G. Deixou-se a adsorção ocorrer em banho-maria a 70 °C, durante 15 min. Repetiu-se o mesmo processo, porém sem aquecimento, tanto para o corante ácido vermelho 1 como para o amarelo erionyl 2G. O equilíbrio se estabeleceu após 120 min para o carvão comercial; após 150 min para o resíduo sílico-carbonoso e após 160 min para a sílica. Para o ácido vermelho 1 mediu-se a absorvância em 532 nm e para o amarelo erionyl 2G em 440 nm, em espectrofotômetro MultiSpec-1501 Shimadzu (LSQIA-UFSM). Para fins comparativos, fez-se também teste de adsorção de corantes têxteis em carvão ativado utilizado por uma fábrica de refrigerantes de Santa Maria.

4.5.16. Testes de adsorção de carboidratos no resíduo sílico-carbonoso e na sílica calcinada

Mediu-se a adsorção de carboidrato no resíduo sílico-carbonoso, na sílica calcinada e em carvão ativo industrial, secos. A solução de carboidrato e o carvão ativo utilizados foram obtidos em uma fábrica de refrigerantes de Santa Maria, RS.

Recebemos a solução de carboidrato pronta, razão pela qual não sabemos o tipo de carboidrato utilizado na mesma.

Diluiu-se a solução de carboidrato a 50,0% e misturou-se 50,0 mL da solução com 0,5 g de cada amostra. Deixou-se a mistura em banho-maria a 80 °C durante 10 min. Centrifugou-se a mistura a 10.000 r min⁻¹ durante 5 min.

Diluiu-se a solução a 250,0 mg L⁻¹. Misturou-se 0,6 mL desta solução com 0,6 mL de fenol a 0,5 mol L⁻¹ e 3,0 mL de ácido sulfúrico concentrado (Merck). Mediu-se a absorvância em 490 nm, em um espectrofotômetro Micronal B295 (LSQIA-UFSM). O teor de carboidrato foi encontrado pela relação: $TC = 1,125 \times D \times As/Ap$ [Dubois, Gilles, Hamilton, Rebers & Smith, 1956] onde: TC = teor de carboidrato em %; D = 10; As = absorvância da amostra; Ap = absorvância do padrão.

Para fins comparativos, repetiu-se este teste com carvão ativo usado pela fábrica de refrigerante que forneceu o carboidrato.

4.5.17. Área superficial BET do resíduo sílico-carbonoso e da sílica

Objetivou-se determinar a área superficial específica, a área e o raio médio dos poros, do resíduo sílico-carbonoso, e a área específica da sílica e, assim verificar se o material sólido obtido apresenta propriedades adsoventes podendo ou não se tornar precursor de carvão ativo. Procedeu-se a análise da área superficial (BET) por adsorção de N₂, utilizando-se um aparelho Volumétrico (de vidro), com Bomba de Vácuo Turbomolecular Edward, (LQESS-UFRGS). Calculou-se a medida pela variação de volume.

4.5.18. Teste Blaine do resíduo sílico-carbonoso e da sílica

Fez-se o teste Blaine para determinar a área externa do resíduo sílico-carbonoso e da sílica. Utilizou-se para a realização do teste, balança analítica, frasco volumétrico (volumenômetro) de Le Chatelier e permeabilímetro de Blaine, (LMCC-UFSM).

4.5.19. Teste granulométrico com laser do resíduo sílico-carbonoso

Para a técnica de difratometria a laser (LAPROM-UFRGS), foi utilizado equipamento Cilas 1064L, com variação de 0,04 a 500 μm , usando-se álcool como meio suspensor.

4.5.20. Espectroscopia de alta resolução em sólidos por ressonância magnética nuclear de ^{13}C e de ^{29}Si do resíduo sílico-carbonoso e da sílica calcinada

Os espectros de HS/SSNMR de ^{13}C , feitos na Alemanha, foram registrados à temperatura ambiente com duas intensidades de campo magnético: 2,0 ou 9,4 T. Os espectros de NMR de ^{29}Si foram registrados sempre à temperatura ambiente com campo de 9,4 T. Os espectros de NMR de ^{13}C e de ^{29}Si com o campo de 9,4 T foram obtidos em um espectrômetro Varian INOVA 400, nas frequências de 100,572 MHz para ^{13}C e 79,449 MHz para ^{29}Si . Todas as medidas foram realizadas com MAS (Magic Angle Spinning), sendo a frequência de rotação em torno de 5,0 a 6,0 kHz. Para a aquisição dos espectros de NMR de ^{13}C no campo de 2,0 T foi utilizado um sistema de transmissão e detecção Tecmag-Libra e uma sonda de ressonância dupla e MAS da Doty.

4.5.21. Difração de raios-X do resíduo sílico-carbonoso e da sílica

Para a técnica por difração de raios-X, no resíduo sílico-carbonoso e na sílica calcinada utilizou-se um difratômetro Shimadzu Modelo XD, 7A, com tubo de cobre (LMMM-UFSM), nas condições operacionais de 30 kV e 30 mA sendo o ângulo de difração (2θ) com varredura de 2 a 72° , em intervalos de $0,2^\circ$ e tempo de intervalo 5 s.

4.5.22. Microscopia eletrônica de varredura do resíduo sílico-carbonoso e da sílica

Através da microscopia eletrônica de varredura procurou-se obter imagens que mostrassem presença ou ausência, regularidade ou irregularidade, diâmetro homogêneo ou variável de poros ou camadas.

A SEM do resíduo sílico-carbonoso e da sílica, submetidas à metalização com ouro sob vácuo durante 30 s, foi realizada em microscópio eletrônico Thermo Noran Jeol JSM-6360, (LME–UFSM), com ampliação de 30, 50 e 2.000 vezes para o resíduo sílico-carbonoso e de 80, 1.000 e 3.500 vezes para a sílica calcinada.

Através da SEM pôde-se identificar tipo, regularidade, tamanho de poros dos produtos sólidos (resíduo sílico-carbonoso e sílica); observar a alteração sofrida pela estrutura da casca de arroz após submetida ao aquecimento e avaliar interferência da temperatura na cristalinidade da sílica.

4.5.23. Caracterização biológica do líquido aquoso e do bioóleo

A caracterização biológica foi feita para verificar a toxicidade do bioóleo utilizando como cobaias camundongos.

Nos ensaios feitos com *Spodoptera frugiperda* (lagarta-do-cartucho), *Diabrotica speciosa* (vaquinha) e com *Anticarsia gemmatalis* (lagarta da soja) objetivou-se verificar os efeitos provocados nas lagartas pela ingestão de líquido aquoso e bioóleo.

4.5.23.1. Determinação de DL₅₀ em camundongos para o bioóleo

Para a dose letal 50, foram preparadas soluções aquosas a partir do bioóleo concentrado, por diluição em tween 80 (Synth) a 5% e tamponadas com tampão fosfato de potássio (TFK, Vetec) 0,5 mol L⁻¹, mantendo-se o pH em 7,3.

Foram usados camundongos albinos (Swiss) adultos, machos, pesando entre 30 e 40 g, provenientes do biotério central (UFMS), para uma dose foram utilizados 50 cobaias e para duas doses utilizaram-se 38 cobaias. Os animais foram mantidos em uma sala com temperatura controlada (22 a 25 °C) com iluminação natural, alimentação e água. Para determinação da DL_{50} , injetou-se nos camundongos, pela via intraperitoneal, uma dose (10 mL kg^{-1}) de veículo ou bioóleo hidratado nas concentrações 0,068; 0,169; 0,520; 0,588; 0,676; 0,796 g kg^{-1} de peso corporal e observados após 24 h. Os animais mortos foram computados e os sobreviventes receberam uma segunda dose (10 mL kg^{-1}) da mesma solução injetada anteriormente e foram novamente observados após 24 h, sendo computado o número de animais mortos. A DL_{50} e o intervalo de confiança para uma e duas doses foram calculados de acordo com o método de Litchfield & Wilcoxon (1949).

4.5.23.2. Ensaio com *Spodoptera frugiperda* e *Diabrotica speciosa* para o bioóleo

Para o ensaio realizado com *Spodoptera frugiperda* e *Diabrotica speciosa* com solução de bioóleo, foram preparadas soluções aquosas diluídas a 1% de bioóleos não destilado e destilado obtidos de casca de arroz. Os testes foram realizados em caixas gerbox com 10 insetos de cada espécie e cinco repetições para cada ensaio (LCCR–UFMS).

4.5.23.3. Ensaio com *Anticarsia gemmatalis* para o bioóleo e fração aquosa

Para os testes com *Anticarsia gemmatalis*, ovos foram obtidos do Centro Nacional de Pesquisa de Soja, EMBRAPA, de Londrina, PR. As larvas foram criadas com dieta artificial [Hoffman-Campo, Oliveira & Moscardi 1985], mantidas em laboratório a 25 ± 2 °C, com $50 \pm 10\%$ de umidade relativa e submetidas a um fotoperíodo de 14 h (LBT–UFMS).

Soluções com 0,1; 0,2; 0,4 e 0,8% da fração aquosa e do bioóleo obtidos na pirólise de casca de arroz foram preparados em acetona (Sigma-Aldrich) e misturados na alimentação das larvas e das pupas. Os experimentos com a fase larval tiveram duração de 14 dias, iniciando com a eclosão dos ovos; com a fase correspondente a pupa a duração foi de 7 dias, pois no período correspondente à pré-pupa ela se torna imóvel e não come.

4.6. Balanço de massa

Para o balanço de massa, fez-se uso de balança analítica e as percentagens foram calculadas em relação à m/m. A massa inicial de casca seca foi considerada 100% e esta foi obtida, após a biomassa permanecer durante 1 h a 105 °C, em estufa. A biomassa original apresenta ente 8 e 10% de umidade.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Ensaios preliminares para avaliar a influência de parâmetros na pirólise de casca de arroz

O rendimento dos produtos de reação pode ser influenciado pela temperatura, taxa de aquecimento, tempo de permanência da biomassa e dos vapores, diâmetro das partículas, fluxo do gás de arraste, configuração do reator e composição da biomassa. Estes parâmetros, com exceção do modelo de reator foram testados objetivando-se adequar a máxima produção de bioóleo e de resíduo sílico-carbonoso e monitorar cuidadosamente todo processo de pirólise à baixa temperatura. Na Tabela 14, tem-se um resumo de todos os parâmetros avaliados e dos resultados obtidos.

Tabela 14. Influência da temperatura, da taxa de aquecimento, do tempo de permanência e % dos produtos gasosos, líquidos e sólidos obtidos na pirólise de 30 g de casca de arroz.

Taxa aquec.	Tempo de permanência											
	5 min				10 min				15 min			
	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4
5 °C min ⁻¹	Rendimento (% m/m)											
T.máx												
350 °C	12,0	25,0	11,7	51,3	12,4	25,3	12,0	50,3	12,7	26,3	11,5	49,5
400 °C	12,8	25,2	14,0	48,0	13,0	25,7	14,3	47,0	13,3	27,0	13,4	46,3
420 °C	13,4	26,1	16,2	44,3	14,5	27,2	16,3	42,0	14,8	28,6	16,1	40,5
440 °C	15,4	28,2	15,4	41,0	15,6	28,5	16,0	39,9	16,0	29,2	15,3	39,5
10 °C min ⁻¹												
350 °C	11,8	24,2	12,0	52,0	12,0	24,3	12,4	51,3	12,5	24,5	12,0	51,0
400 °C	12,2	24,7	14,8	48,3	12,5	25,0	14,5	48,0	13,0	25,2	14,0	47,8
420 °C	13,3	24,9	17,0	44,8	14,3	26,0	17,2	42,5	14,6	27,2	17,0	41,2
440 °C	15,2	27,0	16,0	41,8	15,3	27,4	16,3	41,0	15,7	28,0	16,0	40,3
15 °C min ⁻¹												
350 °C	11,5	22,9	12,6	53,0	11,9	23,0	12,8	52,3	12,4	23,6	12,4	51,6
400 °C	12,1	23,3	15,2	49,4	12,4	23,5	14,8	49,3	12,9	24,6	14,5	48,0
420 °C	13,2	23,5	17,8	45,5	14,0	24,0	18,0	44,0	14,5	25,6	17,5	42,4
440 °C	15,0	25,8	16,2	43,0	15,2	26,0	17,0	41,8	15,4	26,6	16,4	41,6
20 °C min ⁻¹												
350 °C	11,3	22,6	12,4	53,7	11,5	22,7	12,6	53,2	12,2	23,5	12,2	52,1
400 °C	12,0	23,0	15,0	50,0	12,3	23,2	14,6	49,9	12,8	24,0	14,2	49,0
420 °C	13,0	23,3	17,0	46,7	13,3	23,8	17,7	45,2	13,8	25,0	17,2	44,0
440 °C	14,8	24,9	16,3	44,0	15,0	25,5	16,9	42,6	15,3	26,0	16,5	42,2

Valores em vermelho correspondem aos melhores resultados (maior rendimento de bioóleo).

F1 = fração gasosa; F2 = líquido aquoso; F3 = bioóleo e F4 = resíduo sílico-carbonoso; n = 3

Todos os resultados apresentados referem-se à média correspondente a três ensaios realizados nas mesmas condições. A fração gasosa foi obtida por diferença. Os melhores rendimentos em bioóleo constam em vermelho.

5.1.1. Temperatura da pirólise

Vários ensaios foram realizados com o objetivo de escolher a temperatura ideal de pirólise a ser usada. Todas as temperaturas foram testadas com taxas de aquecimento entre 5 e 20 °C min⁻¹. Temperaturas entre 300 e 480 °C foram testadas, embora a Tabela 14 apresente apenas resultados com temperatura entre 350 e 440 °C. Observou-se que temperaturas muito baixas não completam o processo pirolítico, o que ocorreu quando os ensaios foram realizados a 300 °C. Neste caso, a transferência de calor não foi suficiente para atingir a fração interna de biomassa, sendo apenas a fração externa pirolisada, permanecendo na barqueta biomassa de cor marrom, demonstrando pirólise incompleta. Obteve-se, assim, baixo rendimento de bioóleo, inferior a 7%. Portanto, produtos obtidos sob esta temperatura não serão considerados no trabalho. Passou-se então a usar temperaturas mais elevadas e a pirólise completa ocorreu a 350 °C, porém os rendimentos ficavam muito aquém dos esperados.

Temperaturas muito elevadas causaram desperdício de energia, além de provocar reações secundárias, aumentando a fração gasosa, reduzindo o rendimento de bioóleo e de resíduo sólido, resultados indesejáveis neste trabalho. Objetivou-se maximizar a produção de bioóleo e de resíduo sílico-carbonoso, dentro dos limites permitidos pela pirólise à baixa temperatura. Embora tenham sido feitas pirólises com temperaturas de 460 e 480 °C, apenas serão apresentados resultados obtidos até 440 °C. Ao submeter o processo a temperatura superior a 440 °C, reações secundárias provocavam redução no rendimento de bioóleo e de resíduo sílico-carbonoso e aumento da fração gasosa.

Vapores condensavam-se originando líquido aquoso (F2) entre 100 e 310 °C, e bioóleo (F3) entre 310 e 420 °C; porém, a aproximadamente 400 °C, formava-se

novamente uma reduzida fração de líquido pouco viscoso, imiscível com o bioóleo e miscível com o aquoso.

5.1.2. Influência da taxa de aquecimento da biomassa

Em seguida, avaliou-se a taxa de aquecimento, entre 5 a 20 °C min⁻¹. Constatou-se que, com aquecimento muito lento, ocorrem reações secundárias que geram gases, enquanto taxas de aquecimento muito elevadas diminuem o rendimento de produto líquido. Isto ocorre devido ao reduzido tempo de resfriamento para condensação, gerando perda que pode ser observada dentro da mangueira de saída do N₂, após a coleta dos produtos. Obteve-se melhor rendimento de bioóleo com taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹.

5.1.3. Influência do tempo de permanência da biomassa no reator e influência da temperatura

Para permanência nos patamares, utilizaram-se os períodos de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 min em temperaturas de 100, 200, 300, 350 ou 400 ou 420 ou 440 ou 460 ou 480 °C. Para adequar o processo, visando obter máxima quantidade de bioóleo e mínimo consumo de energia, reduziu-se a temperatura máxima, obtendo-se melhor rendimento em bioóleo com temperatura máxima de 420 °C e tempo de permanência de 10 min. Passou-se, então, a utilizar permanência de 10 min em 100, 200, 300 e 420 °C.

Observou-se que utilizando tempo de permanência longo eleva o rendimento da fração gasosa, reduz o rendimento de bioóleo e de resíduo sílico-carbonoso (Tabela 14). Ao submeter o processo a tempo de permanência muito reduzido não há tempo suficiente para ocorrer o resfriamento, o que, conseqüentemente, dificulta a condensação de vapores, mostrado pela redução no rendimento de bioóleo. Na Tabela 15, encontram-se relacionados a taxa de aquecimento, o tempo de permanência nos

patamares correspondentes a 100, 200, 300 e 420 °C e as faixas de temperatura de obtenção de cada fração.

Tabela 15. Faixas de temperatura, taxa de aquecimento, tempo de permanência nos patamares de temperatura iguais a 100, 200, 300 e 420 °C e frações obtidas, após adequação dos parâmetros avaliados no processo de pirólise da casca de arroz com maior rendimento para o bioóleo.

Frações →	F1	F2	F3	F4
Faixa Temp. (°C)	25 – 420	100 – 310	310 - 420	25- 420
Aquecimento (°C min ⁻¹)	15	15	15	15
Tempo de permanência nos patamares (min)	-	10	10	-

F1 = gasoso F2 = aquosos F3 = bioóleo F4 = resíduo sílico-carbonoso

5.1.4. Influência do diâmetro das partículas de casca de arroz

Os diâmetros de partículas testados foram de 0,18 mm (80 mesh); 0,30 mm (48 mesh), 0,85 mm (20 mesh) e sem triturar. A casca de arroz já tem, naturalmente, tamanho reduzido quando comparada, por exemplo, a lascas de madeira, palhas ou outras biomassas, razão pela qual este parâmetro possui pouca interferência nos rendimentos obtidos. Para partículas com diâmetro entre 0,18 e 0,30 mm, o rendimento de bioóleo não se altera em função do diâmetro das partículas, portanto este parâmetro não será considerado. Utilizando a casca inteira, diminuiu o rendimento de bioóleo, fato atribuído a dificuldade de transferência de calor e menor superfície de contato. A casca inteira apresenta densidade inferior à casca triturada, apresentando maior espaço vazio entre partículas, o que poderá dificultar a transferência de calor. Já, em partículas menores, a transferência de calor é mais eficiente (uniforme), pois apresenta menor espaço vazio.

5.1.5. Influência do gás de arraste utilizado na pirólise

Como gás de arraste e de inertização utilizou-se N_2 (White Martins). Testaram-se vazões de 0,1 a 2,0 $L \text{ min}^{-1}$. Melhores resultados foram obtidos, utilizando vazão de 0,5 $L \text{ min}^{-1}$.

Adequar a vazão do gás de arraste é muito importante, pois em determinado estágio a geração de gases da própria pirólise é elevada e a vazão reduzida de N_2 não consegue carregar os gases ocorrendo condensação de vapores nas duas extremidades do reator e, conseqüentemente, perda de produto. No entanto, se a vazão for muito elevada, no intervalo de formação de gases da pirólise, poderá ocorrer comprometimento da vidraria, além de desperdício de parte dos vapores condensáveis, que passam a ser levados pelo gás de arraste, condensando dentro da mangueira de saída, que se situa após o sistema de coleta.

Para evitar que o N_2 provoque resfriamento do sistema o mesmo passou por um pré-aquecimento circulando através de uma tubulação de aço inox em serpentina dentro do próprio forno antes de entrar no reator.

A vazão do gás de arraste determina o tempo de permanência dos vapores de pirólise dentro do reator.

5.1.6. Resfriamento dos produtos obtidos

Para facilitar a condensação de vapores e impedir o prosseguimento das reações de craqueamento, adaptou-se, na saída do reator, um condensador tipo jaqueta, resfriado com água gelada (Figura 30). Várias temperaturas de resfriamento foram testadas: água à temperatura ambiente, água com gelo e gelo com NaCl. Água à temperatura ambiente não resfriava suficientemente o sistema. Utilizou-se então, água e gelo.

5.2. Temperaturas de formação dos produtos

A fração gasosa (F1), não foi coletada e seu rendimento foi calculado por diferença. Percebeu-se que a maior quantidade de F1 formava-se entre 360 e 390 °C.

A partir de 100 °C formavam-se gotículas incolores na saída do reator. A concentração destas gotículas aumentava à medida que a temperatura era aumentada e, entre 130 e 150 °C começavam a escorrer pelo condensador adquirindo, a partir de 200 °C, coloração amarelada; mesmo que coletada separadamente enquanto incolor, em pequeno intervalo de tempo (alguns minutos) tornava-se amarela. Este líquido foi coletado entre 15 e 50 min, perfazendo tempo total de coleta de aproximadamente 35 min. Esta fração, líquido aquoso, foi denominada F2 e sua formação continuava até aproximadamente 310 °C.

A partir de 310 °C formavam-se produtos de cor marrom que evoluíam para a cor preta. Esta fração corresponde ao bioóleo e é denominada F3. Formou-se durante, aproximadamente, 16 min, de 50 a 66 min da ocorrência do processo. F3 é coletada entre 310 e 420 °C, porém entre 360 e 390 °C o bioóleo vem acompanhado de grande quantidade de vapores não condensáveis e, em torno de 400 °C vem acompanhado de uma fração menos viscosa e menos densa que o bioóleo, provavelmente água proveniente da quebra de moléculas de biomassa.

O bioóleo continua se formando até no máximo 420 °C, quando então se encerra o processo pirolítico.

O resíduo sílico-carbonoso, correspondente à fração sólida, denominada F4, permanece dentro da barqueta e é coletado após resfriamento do sistema, perfazendo tempo total de aproximadamente 4 h dentro do forno.

5.3. Rendimento e formas de coleta dos produtos

Após obter o melhor rendimento de bioóleo e resíduo sílico-carbonoso utilizando temperatura máxima de 420 °C, taxa de aquecimento igual a 15 °C min⁻¹, tempo de permanência de 10 min em cada patamar de temperatura (100, 200, 300 e 420 °C) e

vazão do gás de arraste de $0,5 \text{ L min}^{-1}$ (Tabela 14), passou-se a utilizar estes parâmetros.

Utilizou-se a denominação *rendimento bruto*, para indicar que a separação da fração aquosa (F2) e a do bioóleo (F3) ocorreu durante o processo de formação dos mesmos (*in situ*), utilizando para isto dois coletores; enquanto as denominações *decantado*, *centrifugado* e *destilado* foram utilizadas para indicar que F2 e F3 foram coletados juntos durante o processo pirolítico de formação dos mesmos e foram separados posteriormente. O balanço do rendimento bruto encontra-se a seguir:

Massa de biomassa = 30 g (100%)
Massa da fração aquosa (F2) = 7,2 g (24%)
Massa de bioóleo (F3) = 5,4 g (18%)
Massa do resíduo sílico-carbonoso (F4) = 13,2 g (44%)
Massa de F2 + F3 + F4 = 25,8 g (86%)
Massa da fração gasosa (F1) = 4,2 g (14%)

Ao fazer a coleta das frações F2 e F3 em batelada, separando-as posteriormente por destilação, inicialmente fez-se destilação à pressão atmosférica, porém ao perceber que o aquecimento necessário à destilação, nestas condições, alterou as características dos produtos, provocando quebra de moléculas, gerando inclusive radicais livres, passou-se a fazer a destilação sob pressão reduzida, a temperaturas bem mais baixas. Procurou-se reduzir ao máximo alterações nos produtos obtidos durante o processo.

No fracionamento por decantação, procedeu-se de diferentes maneiras, deixando-se a mistura decantar durante 24 h, sob temperatura ambiente ou em geladeira. Neste caso, tanto em temperatura ambiente como em geladeira, os rendimentos obtidos foram os mesmos. Optou-se também em acelerar a decantação centrifugando a mistura a 1.000 r min^{-1} , durante 10 min, porém a centrifugação não contribuiu para melhorar a separação.

Na Figura 32, tem-se os rendimentos das quatro frações, gasosa (F1), aquosa (F2), oleosa (F3) e sólida (F4). Todos produtos foram obtidos com ensaios realizados com taxa de aquecimento de $15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, tempo de permanência de 10 min nos

patamares correspondentes a 100, 200, 300 e 420 °C, vazão de N₂ de 0,5 L min⁻¹ e condensação sob resfriamento com água e gelo.

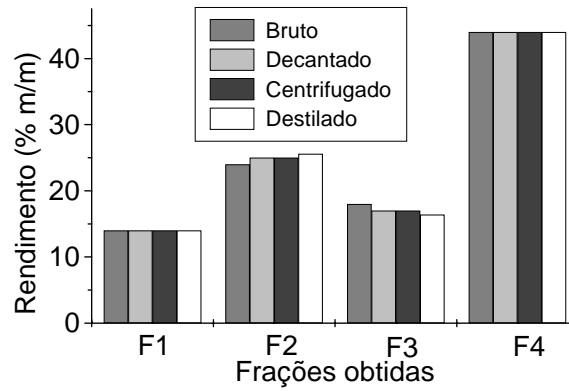


Figura 32. Rendimento médio em frações gasosa (F1), aquosa (F2), oleosa (F3) e sólida (F4) obtidas na pirólise, separando aquoso e oleoso durante o processo (fracionamento bruto ou *in situ*), por decantação, por centrifugação ou por destilação.

5.4. Produtos obtidos na pirólise de casca de arroz

Os principais produtos da pirólise são a fração líquida que contém o bioóleo com várias aplicações e o resíduo sílico-carbonoso; os gases, embora possam ser usados para fornecer energia ao próprio processo, serão considerados como subprodutos.

Obteve-se gases não condensáveis, vapores condensáveis (líquidos) e resíduo sílico-carbonoso (sólido), como mostra a Figura 33. Os vapores condensáveis originaram líquido pirolenhoso, constituído por uma mistura de fração aquosa e alcatrão ou bioóleo.

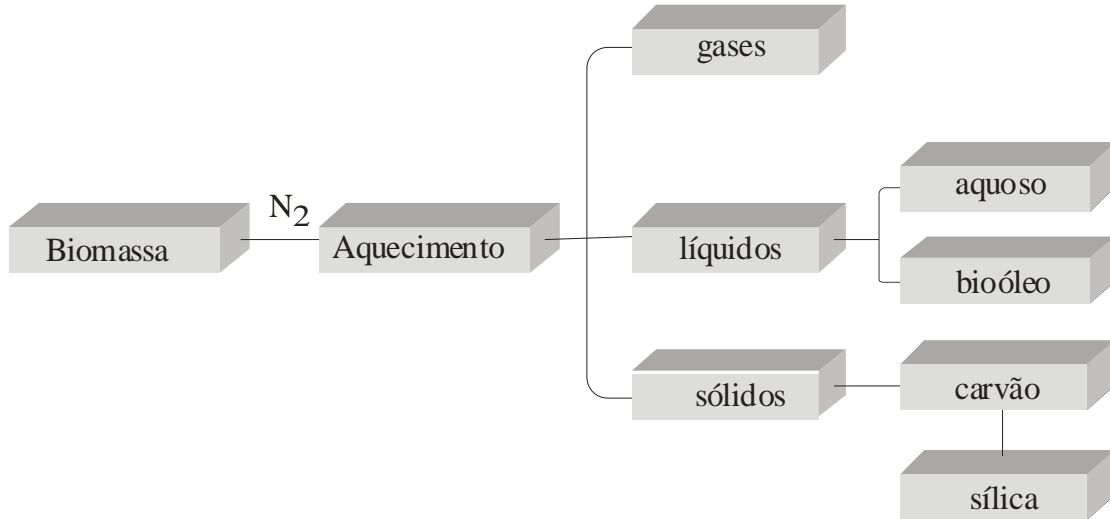


Figura 33. Frações gasosa, líquida e sólida, obtidas no processo de pirólise da casca de arroz.

O resíduo sílico-carbonoso foi submetido à calcinação para extração de sílica. Na Figura 34, encontram-se as fotografias dos produtos líquidos separados por destilação sob vácuo e dos produtos sólidos, resíduo sílico-carbonoso e sílica.



Figura 34. Fotografias dos produtos obtidos da pirólise da casca de arroz (a) líquidos após destilação a vácuo, (b) resíduo sílico-carbonoso antes da calcinação e (c) sílica calcinada a 1050 °C.

5.4.1. Gases da pirólise de casca de arroz

Os rendimentos em gases (Tabela 14) encontram-se reproduzidos na Figura 35. Embora a fração gasosa tenha sido obtida por diferença, percebeu-se que,

principalmente a temperatura, mas também a taxa de aquecimento e os tempos de permanência são fatores determinantes no rendimento gasoso.

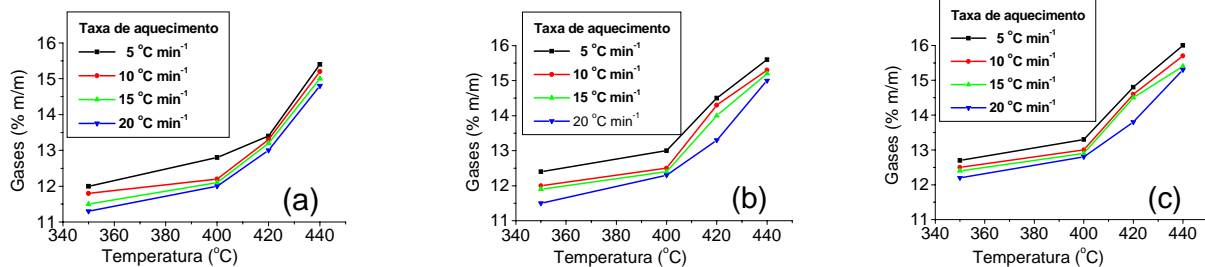


Figura 35. Rendimento em gases obtidos na pirólise de casca de arroz em função da taxa de aquecimento, temperatura máxima e tempo de permanência da biomassa (a) 5 min (b) 10 min e (c) 15 min, em cada patamar de temperatura.

Os resultados apresentados nas figuras não são cumulativos, correspondem a ensaios diferentes. Em cada figura tem-se o resultado de 16 ensaios (cada um dos 16 ensaios corresponde a uma média de 3 ensaios, portanto em cada gráfico acima encontram-se registrados resultados de 48 ensaios, perfazendo um total de 144 ensaios para as Figuras 35(a), (b), (c), em cada um deles foram utilizados patamares de 100, 200, 300 e 350 ou 400 ou 420 ou 440 °C, variando a taxa de aquecimento. O tempo de permanência em cada patamar foi de 5 min para Figura 35(a), 10 min para Figura 35(b) e de 15min para Figura 35(c). O primeiro ensaio foi feito utilizando taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, tempo de permanência de 5 min nos patamares correspondentes a 100, 200, 300 e 350 °C. Mais três ensaios foram realizados utilizando o mesmo tempo de permanência e o mesmo patamar máximo, variando a taxa de aquecimento para 10, 15 e 20 °C min⁻¹.

Realizaram-se mais quatro ensaios, conforme descrito no parágrafo anterior, porém utilizando patamar máximo de 400 °C (100, 200, 300 e 400 °C); mais outros quatro ensaios com patamar máximo de 420 °C (100, 200, 300 e 420 °C) e, finalmente, mais quatro ensaios com patamar máximo de 440 °C (100, 200, 300 e 440 °C).

Em todos os processos de pirólise realizados comprovou-se a influência da temperatura no rendimento em gases, assim como em rendimento dos demais produtos. Obteve-se entre 11,3 e 16,0% de gases para temperatura máxima entre 350

e 440 °C. Aumento de temperatura provoca reações secundárias, quebra de moléculas, gerando outras menores como H₂, CO, CO₂, CH₄. Estas moléculas gasosas podem se formar a partir dos vapores condensáveis ou do resíduo sólido [Lin, Chang & Rei, 1986; Lohmann, 2001].

Aumentando o tempo de permanência de 5 para 10 ou 15 min também houve acréscimo no rendimento gasoso, embora bem menos significativo. Usando taxa de aquecimento mais rápida, a fração gasosa também aumenta, sendo que o aquecimento rápido ocasiona perda de líquidos condensáveis, devido ao curto intervalo de tempo para condensação. A menor fração gasosa foi obtida a 350 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ e tempo de permanência de 5 min. A maior fração gasosa foi obtida a 440 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ e tempo de permanência de 15 min. O rendimento da fração gasosa é proporcional à temperatura máxima, ao tempo de permanência e à taxa de aquecimento.

5.4.2. Fração aquosa da pirólise de casca de arroz

Embora a fração aquosa seja constituída por uma mistura complexa de produtos provenientes das transformações termoquímicas da celulose, hemicelulose e lignina, seu principal constituinte é a água. Ao separar as frações líquidas (aquosa e bioóleo) in situ, por decantação ou por centrifugação, a fração F2 apresenta entre 61 e 66% de água. No entanto, ao separar a fração aquosa e bioóleo por destilação, o teor de umidade na F2 passa a ser de 82 a 87%.

A temperatura correspondente ao patamar máximo, a taxa de aquecimento e o tempo de permanência da biomassa em cada patamar interferem no rendimento em líquido aquoso [Figuras 36(a), (b), (c)].

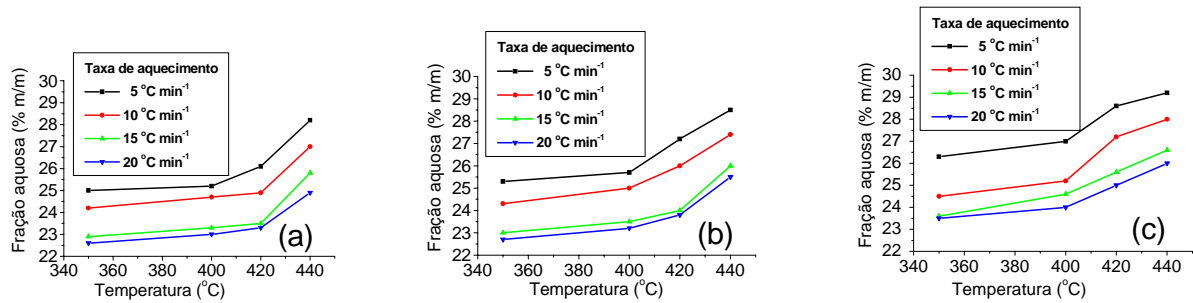


Figura 36. Rendimento em fração aquosa obtida na pirólise de casca de arroz em função da taxa de aquecimento, temperatura máxima e tempo de permanência da biomassa (a) 5 min (b) 10 min e (c) 15 min, em cada patamar de temperatura.

Aumentando-se a temperatura, a fração aquosa aumenta devido à quebra de estruturas através de reações secundárias. Aumentando-se a taxa de aquecimento o percentual de fração aquosa diminui. Sendo o aquecimento rápido, nem todos os vapores formadores da fração aquosa condensam ou ocorrem reações secundárias de vapores condensáveis formando gases, ocorrendo, assim, redução na fração aquosa coletada e aumento da fração gasosa. Aumentando o tempo de permanência a fração aquosa também aumenta.

5.4.3. Bioóleo obtido na pirólise da casca de arroz

Obteve-se rendimento em bioóleo entre 11,5 e 18,0% [Figuras 37(a), (b), (c)]. Cada figura corresponde a dezesseis ensaios e, cada um dos 16 ensaios corresponde a uma média de 3 ensaios, conforme explicado anteriormente.

O rendimento de bioóleo aumenta com o aumento da temperatura até 420 °C. Acima desta temperatura, a fração de bioóleo diminui. A redução no rendimento de bioóleo, em temperaturas mais elevadas, pode ocorrer devido a reações secundárias, reações de craqueamento que ocorrem nos vapores condensáveis, gerando moléculas menores, que correspondem a gases.

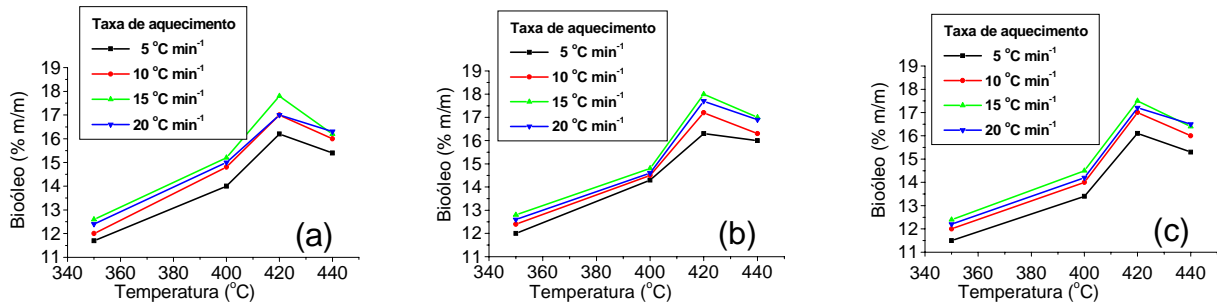


Figura 37. Rendimento em bioóleo obtido na pirólise de casca de arroz em função da taxa de aquecimento, temperatura máxima e tempo de permanência da biomassa (a) 5 min (b) 10 min e (c) 15 min, em cada patamar de temperatura.

Reduzido tempo de permanência da biomassa sob aquecimento não permite reações primárias geradoras de bioóleo e não alcança o tempo necessário para condensação, conseqüentemente o rendimento em bioóleo é baixo. Aumentando o tempo de permanência da biomassa ou dos vapores gerados na pirólise, o rendimento em bioóleo aumenta, no entanto com tempo de permanência mais longo, provavelmente, ocorrem reações secundárias entre os vapores condensáveis formadores do bioóleo e isto reduz o rendimento em bioóleo.

Com o aumento da taxa de aquecimento ocorre aumento de rendimento em bioóleo, porém a taxa de aquecimento não pode ser muito elevada, pois neste caso diminui o rendimento em bioóleo. Aquecimento muito lento provoca reações secundárias com quebra de moléculas do bioóleo originando moléculas menores e não condensáveis e com taxa de aquecimento muito rápida não há tempo suficiente para condensação dos vapores.

5.4.4. Resíduo sílico-carbonoso obtido na pirólise de casca de arroz

Obteve-se, para o resíduo sílico-carbonoso, rendimentos entre 39,5 e 53,7%, sendo a temperatura o fator de maior influência no rendimento em resíduo sílico-carbonoso [Figuras 38(a), (b), (c)].

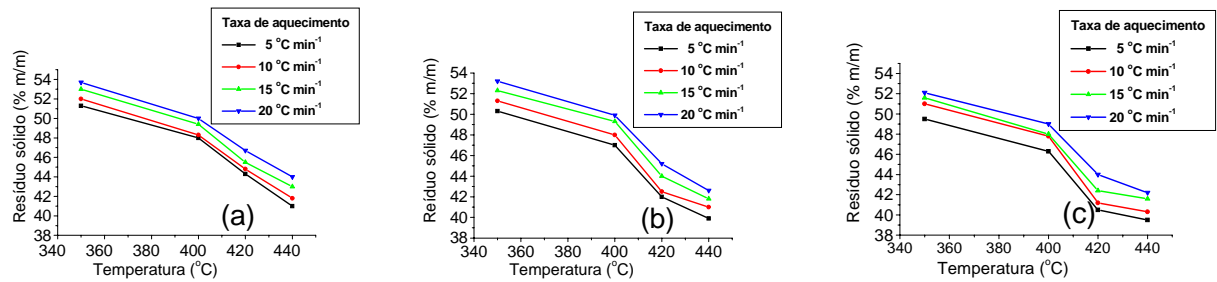


Figura 38. Rendimento em resíduo sólido (sílico-carbonoso) obtido na pirólise de casca de arroz em função da taxa de aquecimento, temperatura máxima e tempo de permanência da biomassa (a) 5 min (b) 10 min e (c) 15 min, em cada patamar de temperatura.

Cada figura corresponde a 16 diferentes ensaios realizados, sendo que os resultados não são cumulativos e, cada um dos 16 representa o resultado da média de 3 ensaios. Quatro ensaios foram feitos utilizando temperatura máxima de 350 °C, outros quatro com temperatura máxima de 400 °C, outros quatro com temperatura máxima de 420 °C e outros quatro com temperatura máxima de 440 °C.

Temperaturas baixas provocam somente reações primárias deixando elevado conteúdo sólido, porém temperaturas mais elevadas reduzem o resíduo sílico-carbonoso e, como já relatado, aumentam a fração gasosa. Aquecimento lento e maior tempo de permanência da biomassa também contribuem para reduzir o produto sólido, uma vez que estas condições favorecem a ocorrência de reações na superfície do próprio resíduo sólido, originando gases não condensáveis. A redução no rendimento da fração sólida aumenta o teor de carbono presente na mesma, uma vez que temperatura elevada e longo tempo de permanência da biomassa provoca liberação de gases como H₂, CO, CO₂, CH₄, eliminando, em maior quantidade, elementos diferentes de carbono que estão presentes na estrutura dos sólidos e, assim, obtém-se resíduo sólido com elevado teor de carbono [Lohmann, 2001].

5.4.5. Cinza obtida por calcinação do resíduo sílico-carbonoso

O teor de cinza da casca de arroz foi determinado por calcinação. O conteúdo de cinza representa 17 a 20% da casca. Porém, em relação ao resíduo sílico-carbonoso, o teor de cinza corresponde a valores entre 36 e 44%.

Oteve-se cinza de cor branca, acinzentada e rosa, dependendo da temperatura de calcinação utilizada. Temperatura baixa, 500 °C, e reduzido tempo de permanência, 20 min, originou produto de cor acinzentada, enquanto temperatura elevada, 1050 °C, e tempo de permanência longo, 2 h, originou cinza branca e rosa. Segundo Boeteng & Skeet (1990) temperatura elevada e longo tempo de exposição geram cinzas branco-rosadas, o que indica a presença de sílica nas suas formas cristalinas: cristobalita e tridimita.

Estudos experimentais realizados por Mehta (1992), mostraram que, quando a temperatura de queima da casca de arroz é baixa ou o tempo de exposição à temperatura alta é reduzido, a sílica contida na cinza é amorfa. A cinza nessas condições apresenta alta porosidade interna e área específica de 50 a 110 m² g⁻¹ quando medida por adsorção de nitrogênio.

Conforme já citado, segundo Della, Kuhn & Hotza (2001) a cinza possui mais de 97,5% de SiO₂ e segundo Martins, Soares, Fiorentini et al. (2003) mais de 94,50% de SiO₂.

5.5. Identificação e caracterização das frações líquidas obtidas

Para identificar grupos funcionais, radicais livres, elementos e compostos presentes no bioóleo, amostras foram analisadas por NMR de ¹³C, ¹H; GC-MS, IR e UV; fluorescência, análise elementar, EPR. O bioóleo foi também submetido a testes de biodegradabilidade, solubilidade, poder calorífico superior e toxicidade.

5.5.1. Teste de solubilidade da fração aquosa e do bioóleo

Produtos presentes na fração aquosa (F2) e no bioóleo (F3) foram submetidos a teste de solubilidade (Tabela 16).

Tabela 16. Solubilidade em diferentes solventes da fração aquosa e do bioóleo, obtidos na pirólise de casca de arroz.

Frações	Solvente								
	Polar			Fracamente polar			Apolar		
	água	hidróxido de sódio 1 mol L ⁻¹	ácido clorídrico 1 mol L ⁻¹	etanol	acetona	clorofórmio	hexano	éter etílico	óleo diesel
F2	s	s	s	s	s	i	i	i	i
F3	i	s	i	s	s	i	i	i	i

i = insolúvel s = solúvel

Não foi feita nenhuma correlação quantitativa entre soluto e solvente. Sabe-se que não só o tipo de solvente/soluto influi no processo de solubilização como outras variáveis inerentes à estrutura do soluto contribuem significativamente na solubilidade do mesmo.

Compostos com elevadas massas moleculares podem ter efeito negativo na solubilidade. Utilizando o mesmo solvente para dissolver compostos que pertençam à mesma função química, à medida que a massa molecular aumenta a solubilidade diminui. Para dissolver polímeros presentes no bioóleo é necessário que as interações entre os segmentos da cadeia polimérica e o solvente sejam maiores do que as interações solvente–solvente e soluto–soluto.

Quando uma substância se dissolve em outra, à medida que ocorre a dissolução, as forças de atração soluto–soluto e solvente–solvente são substituídas pelas forças de atração solvente–soluto. Em termos quantitativos a dissolução vai ocorrer pela diminuição da energia livre do sistema.

Conclui-se, através do teste de solubilidade, que na fração aquosa ocorre predominância de substâncias polares, que tornam a fração aquosa solúvel em solventes também fortemente polares como água, solução de ácido clorídrico ou de hidróxido de sódio ou mesmo em solventes menos polares como etanol e acetona.

No bioóleo há presença de substâncias polares e apolares, razão pela qual é solúvel em solventes orgânicos, fracamente polares como, etanol e acetona. O bioóleo demonstra facilidade de polimerização e isto dificulta sua solubilidade. O baixo teor de água no bioóleo e sua polimerização aumentam sua viscosidade e diminuem sua solubilidade.

5.5.2. Teor de umidade do bioóleo obtido na pirólise da casca de arroz

Encontrou-se para o teor de umidade do bioóleo da casca de arroz valores entre 2,5 e 9,5% (Tabela 17).

Tabela 17. Rendimentos das frações gasosa, aquosa, bioóleo e resíduo sílico-carbonoso e teor de umidade dos bioóleos bruto (coletado *in situ*), decantado, centrifugado e destilado, obtidos na pirólise da casca de arroz.

	Bruto	Decantado	Decantado por centrifugação	Destilado
F1 (%)	14,0	14,0	14,0	14,0
F2 (%)	24,0	25,0	25,0	25,6
F3 (%)	18,0	17,0	17,0	16,4
F4 (%)	44,0	44,0	44,0	44,0
Para um total de 20 g (bioóleo úmido)				
H ₂ O (g)	1,9	0,9	0,9	0,5
Bioóleo seco (g)	18,1	19,1	19,1	19,5
% H₂O no bioóleo	9,5	4,5	4,5	2,5

Conclui-se, através dos ensaios feitos, que o teor de umidade depende da forma de coleta e separação das frações aquosa e bioóleo. A separação pode ser feita durante o próprio processo de pirólise ou depois da coleta. Pode-se obter frações com maior ou menor teor de umidade. No entanto, se compararmos as separações feitas por decantação, com e sem centrifugação, o teor de umidade é o mesmo. Portanto, centrifugação não contribui para melhorar a separação entre a fração aquosa e o bioóleo.

O bioóleo possui baixo teor de umidade, uma vez que bioóleos citados na literatura apresentam teor de umidade acima de 22%, atingindo, às vezes, valores próximos a 40% [Chiaramonti, Bonini, Fratini, Tondi, Gartner, Bridgwater, Grimm, Soldaini & Webste, 2003]. O baixo teor de umidade contribui para o aumento da viscosidade do bioóleo, pois quanto maior o teor de umidade menos viscoso torna-se o bioóleo [Williams & Nugranad, 2000].

Rendimento das frações líquidas, aquoso e bioóleo, separadas durante o processo apresentam 1% a menos de aquoso e 1% a mais de bioóleo em relação às frações separadas por decantação e 1,6% de aquoso a menos e 1,6% de bioóleo a mais se comparadas com a separação feita por destilação. Passou-se a utilizar bioóleo separado durante o processo por apresentar viscosidade inferior aos demais facilitando as análises e reduzindo a polimerização. Percebia-se que quanto mais viscoso o bioóleo, mais facilmente ocorria a polimerização.

5.5.3. Índice de saponificação da fração aquosa e do bioóleo

Através do índice ou número de saponificação (SN), identifica-se a presença de hidrogênios ácidos no bioóleo, quanto maior o número de hidrogênios ácidos presentes no bioóleo maior o valor do SN. Valor elevado para o SN torna o bioóleo ruim para ser usado como combustível, uma vez que ácidos presentes no bioóleo podem aumentar sua capacidade corrosiva. O bioóleo obtido de biomassa apresenta cor escura o que tornou difícil observar visualmente, através da alteração de cor, a neutralização total, portanto os resultados encontrados (Tabela 18) são valores aproximados. Objetivou-se através deste teste comparar o resultado obtido no bioóleo de casca de arroz com o SN de óleo comercial. Encontrou-se valor baixo para o SN do bioóleo de casca de arroz, indicando pequena quantidade de H^+ .

Tabela 18. Índice de saponificação da fração aquosa (F2) e do bioóleo (F3) obtidos na pirólise de casca de arroz.

	Fração aquosa	Bioóleo	Óleo de girassol
SN	32,9	14,0	165,8

O SN é uma indicação da quantidade relativa de ácidos graxos de alto e baixo pesos moleculares, porém, no caso do bioóleo, hidrogênios ácidos também também pertencer a fenóis. Para massas iguais de amostras, baixo peso molecular requer mais álcali para a saponificação, portanto o SN é inversamente proporcional ao peso molecular dos ácidos presentes. Percebe-se, pelos resultados obtidos, que o teor de hidrogênios ácidos presentes no bioóleo é baixo.

A fração aquosa apresentou SN mais de duas vezes superior ao do bioóleo, isto pode ocorrer devido ao teor de umidade que contribui para a diluição (ionização) de ácidos ou devido à presença de outras substâncias portadoras de hidrogênios ácidos.

5.5.4. Análise elementar da fração aquosa e do bioóleo

Resultados obtidos na análise elementar da fração aquosa e de bioóleos destilado e não destilado foram comparados com bioóleo citado na literatura (Tabela 19).

Tabela 19. Resultados da análise elementar do líquido aquoso e dos bioóleos destilado à pressão atmosférica e bioóleo não destilado, obtidos na pirólise da casca de arroz, comparados com o bioóleo, obtido por pirólise rápida da casca de arroz [Williams & Nugranad, 2000].

Elemento (% m/m)	Fração aquosa	Bioóleo não destilado	Bioóleo destilado	Williams & Nugranad
N	0,00	1,36	0,77	-
C	6,70	61,23	56,90	53,8
S	0,00	-	0,12	-
H	11,77	8,70	7,25	7,4
O	81,53	28,71	34,96	38,8
Razão molar				
N/C: C/N	--	0,02: 51,00	0,01: 94,80	--
H/C: C/H	21,01: 0,05	1,70: 0,59	1,53: 0,65	1,65: 0,60
O/C: C/O	9,11: 0,10	0,35: 2,84	0,46: 2,16	0,54: 1,84
Fórmula empírica	$\text{CH}_{20,02}\text{O}_{9,10}$	$\text{CH}_{1,70}\text{O}_{0,35}\text{N}_{0,02}$	$\text{CH}_{1,53}\text{O}_{0,46}\text{N}_{0,01}$	$\text{CH}_{1,65}\text{O}_{0,54}$

Os resultados encontrados através da análise elementar mostram que a destilação, feita sob pressão atmosférica, altera a composição do bioóleo. Ocorreu alteração, principalmente, nas quantidades de carbono e de oxigênio. O bioóleo destilado apresentou menor teor de carbono e de H e maior teor de oxigênio, podendo ocorrer, durante a destilação, eliminação de moléculas como CH_4 .

Na Figura 39, tem-se as relações H/C e O/C de vários precursores de bioóleo e de carvão [Soares, 2001], assim como dos bioóleos destilado e não destilado obtidos na pirólise da casca de arroz neste trabalho.

Os resultados obtidos comprovaram a ocorrência de variadas reações sofridas pelas macromoléculas presentes na casca de arroz, uma vez que tanto a razão H/C como O/C diferem do bioóleo obtido da casca de arroz quando comparados com a celulose, a hemicelulose e a lignina. Estes testes também servem para provar que a destilação à pressão reduzida alterou a composição do bioóleo, enquanto destilação sob vácuo não altera composição do bioóleo, conforme mostrado através do espectro de IR.

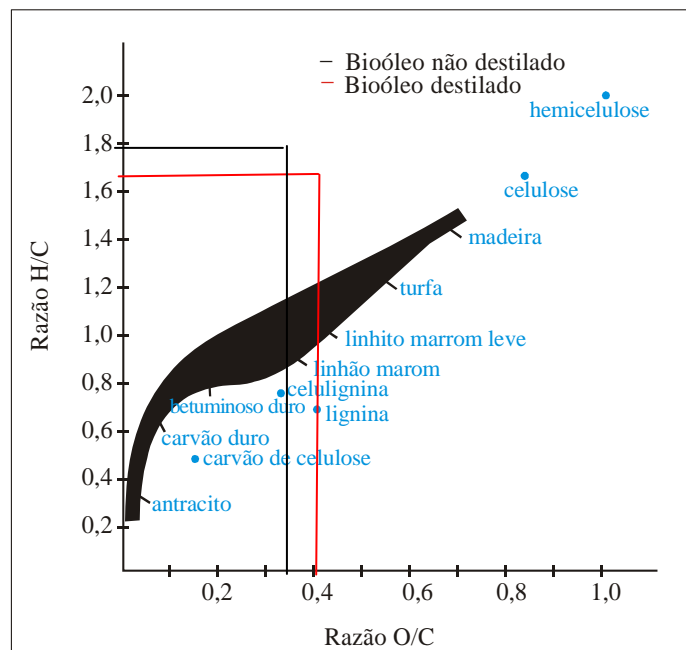


Figura 39. Relação H/C e O/C para vários precursores de bioóleo e de carvão, segundo Soares (2001) e para os bioóleos de casca de arroz, não destilado e destilado à pressão atmosférica.

5.5.5. Análise por FTIR do bioóleo não destilado e do bioóleo destilado obtidos da casca de arroz e do óleo diesel

Nos espectros de IR do bioóleo não destilado e destilado à pressão reduzida, observam-se bandas de absorção correspondentes a ligações hidrogênio–oxigênio, carbono–oxigênio, carbono–hidrogênio, carbono–carbono e silício–oxigênio (Figura 40).

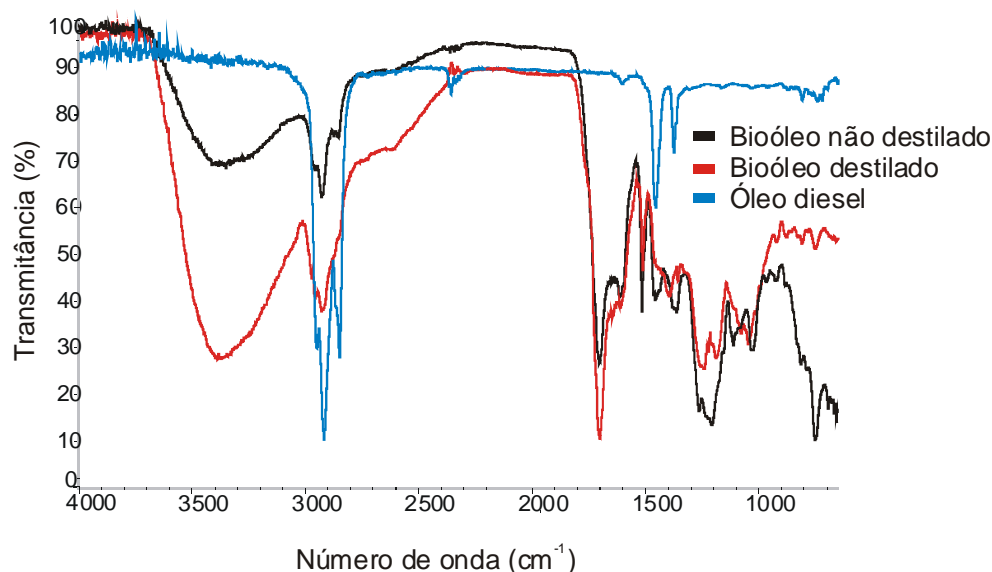


Figura 40. Espectros de absorção na região do infravermelho dos bioóleos destilado e não destilado e do óleo diesel.

Os espectros de IR dos bioóleos não destilado e destilado apresentam bandas com números de onda semelhantes às citadas na literatura [Williams & Nugranad, 2000] (Tabela 20). Pode-se observar banda larga em 3.400 cm^{-1} o que corresponde a estiramentos O–H. Entre 2.800 e 3.000 cm^{-1} constata-se banda correspondente a estiramento C–H de compostos alifáticos. O bioóleo destilado apresenta maior quantidade de ligações C–H, conforme estiramentos mostrados em 3.000 cm^{-1} . A banda em 1.700 cm^{-1} caracteriza ligações duplas C=O e C=C. Banda estreita entre 1.420 e 1.620 cm^{-1} corresponde a anéis aromáticos. Entre 1.250 e 1.400 cm^{-1} tem-se deformações C–H indicando presença de grupos CH_3 , CH_2 e CH . Entre 1.150 e 1.300 cm^{-1} encontram-se bandas correspondentes a estiramentos C–O de éster arílico, de éter

e deformações de -OH pertencentes a -COOH . Entre 830 e 1.050 cm^{-1} observa-se banda pequena que pode indicar resíduo de Si-O . Entre 815 e 915 cm^{-1} também podemos ter C-H aromáticos.

Tabela 20. Possíveis grupos funcionais encontrados no bioóleo, indicando classes de compostos [Silverstein, Bassler & Morrill, 1994].

Grupo	Absorbância (cm^{-1})	Classe de compostos
C–O	3.200 – 3.400	Fenol, álcool
C–H	2.800 – 3.000	Alcano
C=O	1.680 – 1.750	Cetona e aldeído
C=C	1.500 – 1.645	Alcenos
C–H	1.350 – 1.450	Alcanos
C–H	690 – 900	Grupos aromáticos

Muitos grupos funcionais presentes nos bioóleos não destilado e destilado constituem-se os mesmos, no entanto, a concentração varia. Percebe-se que a banda que aparece em 1.250 cm^{-1} é mais intensa para o bioóleo não destilado, indicando presença de estiramentos C–O de éteres ou ésteres e em 1.750 cm^{-1} tem-se banda correspondente a C=C ou C=O de aldeído ou cetona mais intensa para o bioóleo destilado.

O espectro na região correspondente ao IR para o óleo diesel difere dos espectros dos bioóleos mostrando que no óleo diesel não há presença de grupos -OH . Banda entre 2.800 e 3.000 cm^{-1} correspondem a estiramentos C–H de carbonos sp^3 , indicando alcanos, presentes em grande quantidade no óleo diesel. Esta banda também se apresenta mais intensa para o bioóleo destilado, indicando concentração maior de alcanos no bioóleo destilado em relação ao bioóleo não destilado. Entre 1.250 e 1.450 cm^{-1} indica deformações C–H mostrando presença de grupos CH_3 , CH_2 e CH .

O espectro de IR não caracteriza a molécula como um todo, porém certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma “frequência”

(número de onda) servindo para identificar alguns grupos funcionais e ligações químicas presentes nos compostos em estudo [Silverstein, Bassler & Morrill, 1994].

5.5.6. Análise do bioóleo por espectrofotometria na região do UV

Através dos espectros de absorção na região do UV feitos com soluções alcoólicas de bioóleo, de diferentes concentrações e, em pH 7 [Figura 4(a)], procurou-se estabelecer relações entre grupos funcionais e comparar bandas de absorção com soluções de diferentes concentrações de bioóleo. Já nos espectros comparativos entre fenol e bioóleo [Figura 41(b)], procurou-se observar a presença de bandas semelhantes entre ambos.

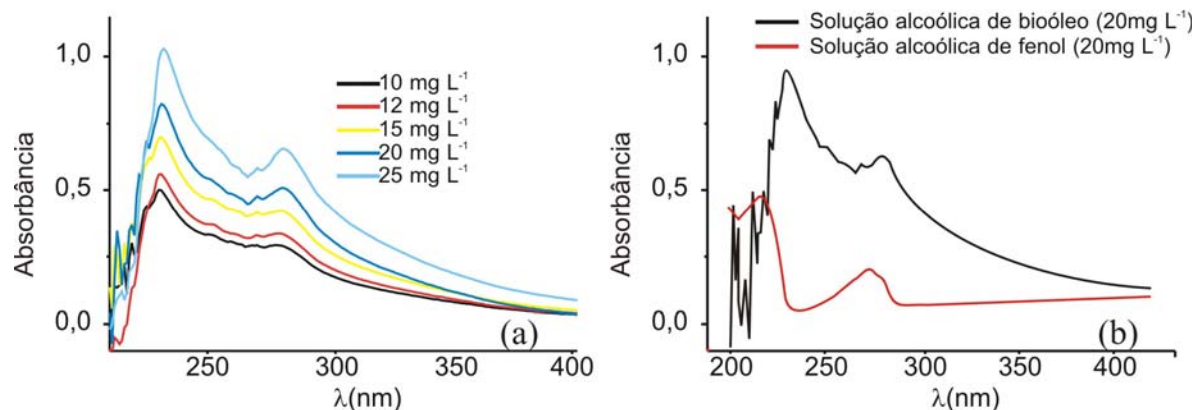


Figura 41. Espectro de absorção na região do ultravioleta (a) de soluções alcoólicas de bioóleo com diferentes concentrações (b) espectro comparativo entre solução alcoólica de fenol e de bioóleo.

A absorção molecular na região do ultravioleta do espectro, depende da estrutura eletrônica da molécula [Silverstein, Bassler & Morrill, 1994]. Em moléculas complexas e misturas, como é o caso do bioóleo, a multiplicidade de subníveis vibracionais e a proximidade das energias destes subníveis fazem com que bandas se sobreponham originando bandas largas de absorção.

Pode-se, através dos espectros, comprovar a presença de grande quantidade de compostos aromáticos e também a presença, embora em menor quantidade, de grupos

carbonila. Bandas intensas na faixa entre 230 e 240 nm correspondem a compostos aromáticos. Em 281 nm, bandas menos intensas correspondem a carbonilas.

Para o fenol tem-se absorvência em 211 nm. O bioóleo apresenta intensa absorção próximo a 230 nm, característico de compostos como furano ou pirrol. A absorção em 270 nm pode ser observada nos dois espectros e corresponde a compostos aromáticos, como o fenol. Percebe-se aumento significativo da absorvência no bioóleo na faixa correspondente a compostos aromáticos, podendo confirmar a presença de fenóis.

5.5.7. Análise por NMR de ^{13}C e ^1H do bioóleo obtido na pirólise

Através da NMR de ^1H , procurou-se identificar a presença de H alifáticos e aromáticos. No entanto, o bioóleo constitui-se de uma mistura com elevado número de compostos, alguns com peso molecular alto, que são problemáticos para identificação por NMR. Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C e de ^1H encontram-se nas Figuras 42 e 43, respectivamente.

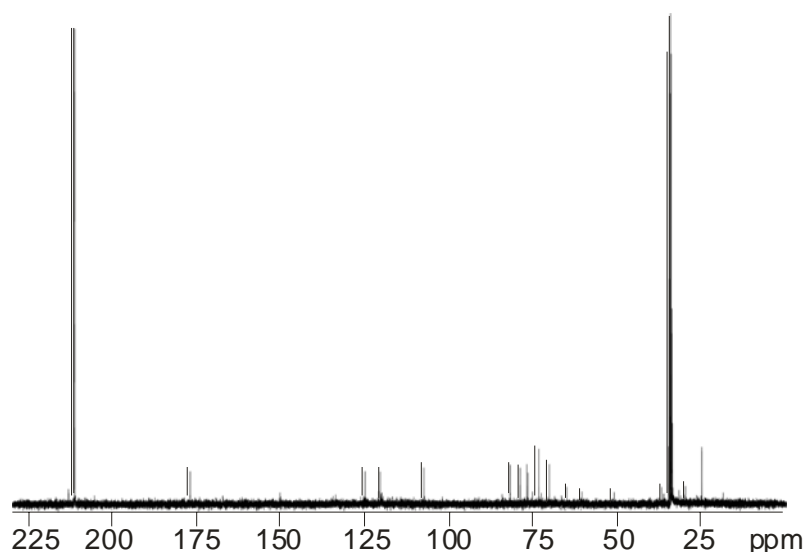


Figura 42. Espectro de NMR de ^{13}C do bioóleo obtido na pirólise da casca de arroz.

O espectro de NMR de ^{13}C apresenta deslocamento em aproximadamente 35 ppm que pode corresponder a deslocamento de C pertencente a CH_2 , vizinho de carbonila ou de grupo OH. Deslocamento em 211 ppm correspondente a carbono pertencente a carbonila. Devido ao elevado número de compostos presentes no bioóleo, o espectro de NMR de ^{13}C apresenta elevada complexidade dificultando sua interpretação.

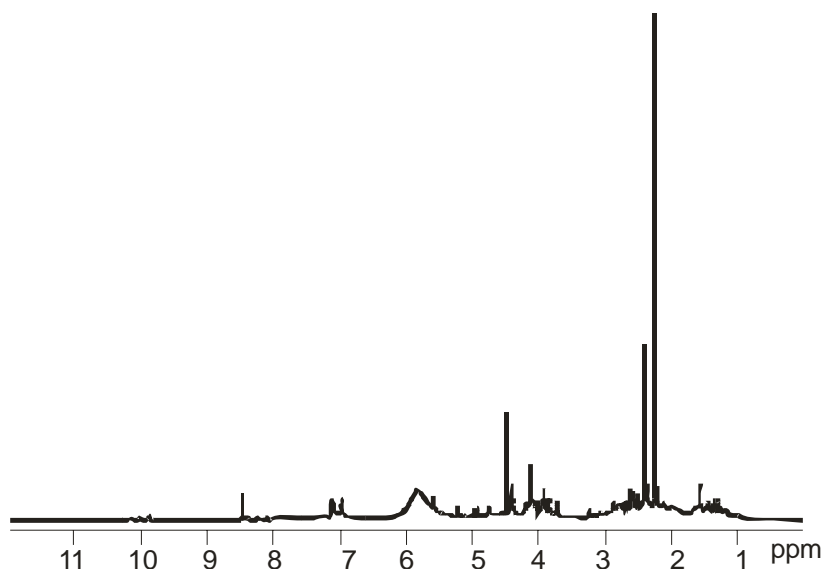


Figura 43. Espectro de NMR de ^1H do bioóleo obtido na pirólise da casca de arroz.

O espectro de NMR de ^1H mostra presença de hidrogênios com deslocamento entre 0,38 e 1,53 ppm, que correspondem a hidrogênios alifáticos blindados; entre 1,58 e 2,10 ppm tem-se a presença de hidrogênios acetoxílicos (dialifáticos e aromáticos orto à ligação bifenílica); entre 2,10 e 2,50 ppm acetoxílicos aromáticos; entre 2,50 e 5,18 metoxílicos e muitos outros; entre 5,18 e 5,74 ppm benzílicos entre 5,74 e 6,28 ppm são β -vinílicos e benzílicos; entre 6,28 e 8,00 ppm são aromáticos e vinílicos; entre 8,00 e 11,50 ppm pertencem a grupo carboxila e aldeído [Morais, 1992].

5.5.8. Análise por GC-MS das frações aquosa e bioóleo

Através da GC-MS, procurou-se identificar substâncias presentes no líquido aquoso e no bioóleo.

Os cromatogramas do líquido aquoso e do bioóleo constam na Figura 44 e os compostos identificados estão listados na Tabela 21.

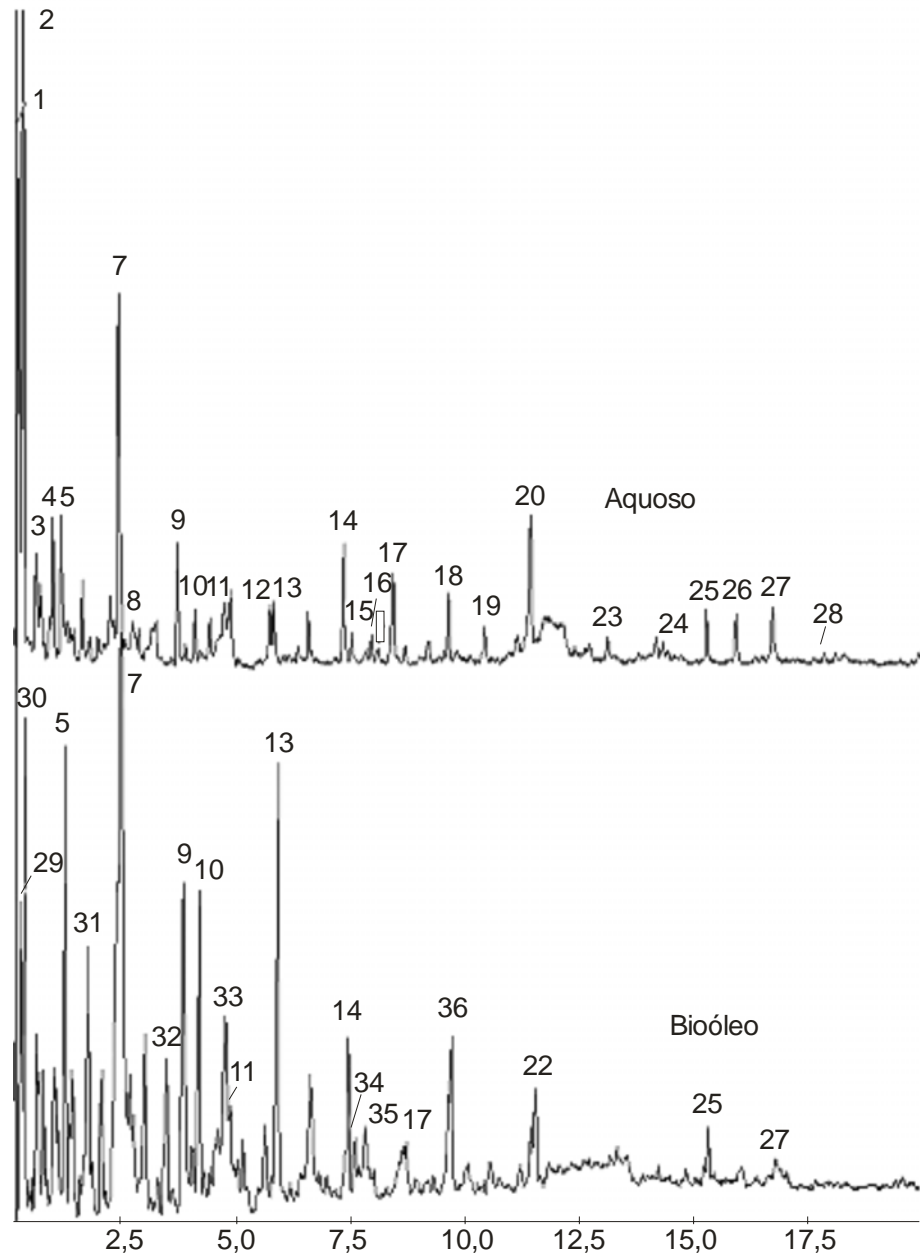


Figura 44. Cromatogramas obtidos por GC-MS do líquido aquoso e do bioóleo.

Tabela 21. Principais constituintes identificados por GC-MS da fração aquosa e do bioóleo, obtidos na pirólise da casca de arroz.

Picos	Tr	Identificação
1	0,297	1,2-di-2-furanil-2-hidroxi etanona
2	0,406	1-cloro ciclohexeno
3	0,673	2-etil 5-metil furano
4	1,035	5-metil-2 furancarboxialdeído
5	1,222	4 - hidroxi fenol
6	1,488	2,5-dimetil 1H- pirrol
7	2,447	4 -metoxi acetato fenol
8	2,761	Maltol
9	3,710	4-etil-fenol
10	4,106	4-metil 2- metoxi fenol
11	4,732	Ácido 3,2- hidroxi fenil 2- propenóico
12	5,730	4-etil 2-metoxi fenol
13	5,809	4-etil 2-metoxi fenol
14	7,326	2,6-dimetoxi fenol
15	7,490	3-alil 6-metoxi fenol
16	7,969	Ácido 2-hidroxi fenil éster benzóico
17	8,367	Vanilina
18	10,343	1-(4-hidroxi-3-metoxi-fenol) etanona
19	11,068	Ácido 4 – hidroxi 3-metoxi metil éster benzóico
20	11,326	2-metoxi 4-propil fenol
21	12,295	1,4 (hidroxi-3-metoxi fenil) 2-propanona
22	12,632	2-metoxi 4 - hidroxi acetil fenol
23	13,002	4 - (2-propenil) 2,6-dimetoxi fenol
24	14,184	2-hidroxi-4 metoxi benzaldeído
25	15,154	4 -(2-propenil) 2,6-dimetoxi fenol
26	15,797	Ácido 3,4 (metoxifenil) propenóico
27	16,554	1-(2, 4, 6-trihidrofênil) 2-pentanona
28	17,681	Azofluorenona
29	0,301	2-metil 4-octenal
30	0,410	1,3-dicloro cicloexano
31	2,066	4 -metil fenol
32	3,485	2,4 - dimetil fenol
33	4,755	Hidroquinona
34	7,562	3-(2-propenil) 2-metoxi fenol
35	7,776	4-propil 2 metoxi- fenol
36	9,650	Eugenol

A análise preliminar das frações, usando apenas os dados da biblioteca do equipamento, mostra como principais constituintes do líquido aquoso compostos oxigenados, predominantemente fenóis; destacam-se alquil fenóis leves, cresóis e vanilina. O bioóleo apresenta grande complexidade com co-eluição de compostos.

5.5.9. Análise por EPR dos bioóleos destilado e não destilado

A EPR foi feita para verificar a presença de radicais livres e identificar a aromaticidade do bioóleo e, também observar se a destilação, neste caso feita à pressão atmosférica, altera a estrutura de compostos do bioóleo, originando ou não radicais livres.

A destilação do bioóleo utilizado alterou sua constituição, uma vez que, para este teste, a mesma não foi feita à pressão reduzida e sim à pressão atmosférica e, para isso necessitou-se de temperatura mais elevada (entre 68 e 95 °C). Sendo o bioóleo constituído de compostos orgânicos, sabe-se que os mesmos são termoinstáveis e a destilação à pressão atmosférica, provavelmente, provocou quebra de moléculas, através de rompimento de ligações químicas originando radical livre. Portanto, este óleo não pode ser utilizado como lubrificante. Na Figura 45(a) pode-se observar o sinal que indica presença de radicais livres em bioóleo destilado, enquanto o bioóleo não destilado não apresenta sinal de radical livre conforme mostra a Figura 45(b).

A quantidade de radicais gerados na amostra em relação ao padrão de óxido de magnésio dopado com cromo (MgO:Cr^{3+}) possui a mesma ordem de grandeza da quantidade de spins do padrão que corresponde a aproximadamente 10^{15} spins.

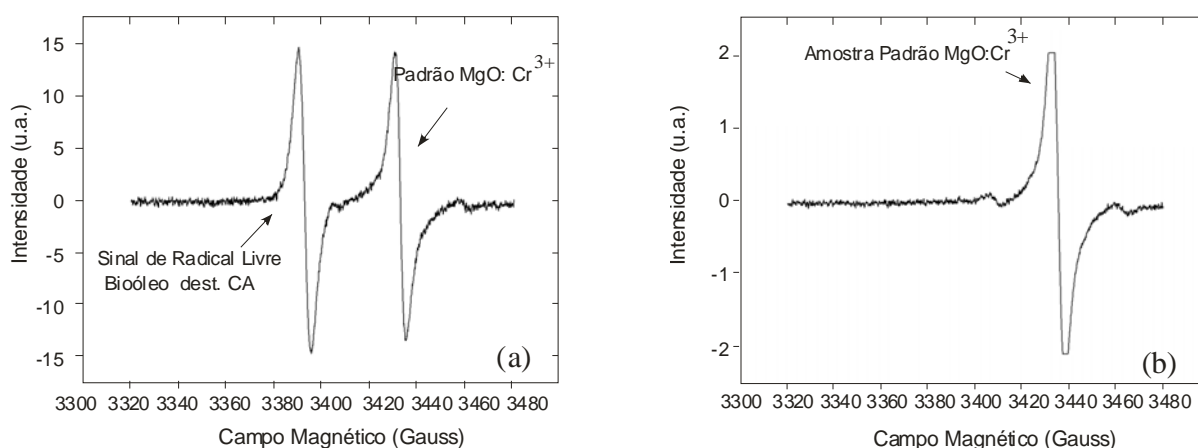


Figura 45. Espectro de EPR do bioóleo obtido na pirólise da casca de arroz (a) bioóleo destilado à pressão atmosférica (b) bioóleo não destilado.

A largura de linha pico a pico corresponde à distância em Gauss entre os picos do sinal. Esta retrata a aromaticidade da estrutura molecular do óleo. Por comparação a largura de linha para o petróleo árabe (pouco aromático) é de 5,3 (0,1) Gauss e o petróleo brasileiro, por ser mais aromático, apresenta largura de linha de 4,7 (0,1) Gauss [Guedes, Di Mauro, Mangrich, Ramoni & Antunes, 2000] e o bioóleo da casca de arroz apresenta uma largura de linha de 5,23 (0,01) Gauss. Temos que a aromaticidade acarreta um estreitamento da linha do radical livre. Portanto, pode-se afirmar que a amostra analisada está num grau de aromaticidade maior que o petróleo árabe.

O fator g (identidade da amostra) é sensível à vizinhança química do elétron desemparelhado. O valor obtido, 2,0031 (0,0002) para o bioóleo destilado, obtido da casca de arroz, retrata o grau de aromaticidade da amostra analisada. Quanto maior o grau de aromaticidade da amostra, mais o fator g se aproxima de 2,0023 (fator g do elétron livre). Por comparação os valores de g para radicais livres de asfaltenos de alguns óleos pesquisados variam de 2,0028 a 2,0034.

Quantidade de spins em relação ao padrão é a relação entre a quantidade de spins na amostra em comparação a um padrão com quantidade de spins conhecida.

5.5.10. Análise por fluorescência de bioóleos destilado e não destilado

Análise por fluorescência serviu para mostrar a presença de compostos aromáticos mono ou polinucleares. Para este teste também foi usado bioóleo destilado e serviu para comprovar que esta destilação (sob pressão atmosférica) altera a estrutura de compostos presentes no bioóleo (Figura 46).

As análises foram feitas até 10 h nas quais se obteve os seguintes resultados:

2 h – não foi observado alteração física.

5 h – observou-se na amostra de bioóleo não destilado a formação de uma “ilha” (formou-se um depósito de partículas no centro da placa).

10 h – as amostras de bioóleo destilado estão mais espessas, provavelmente pela diminuição da umidade.

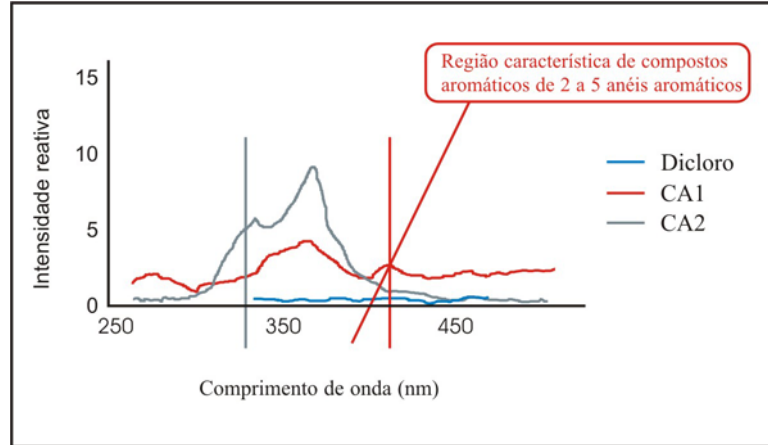


Figura 46. Análise por fluorescência dos bioóleos, obtidos por pirólise à baixa temperatura de casca de arroz, (CA1) bioóleo não destilado, (CA2) bioóleo destilado à pressão atmosférica.

As amostras de bioóleo destilado foram as que apresentaram menor intensidade de fluorescência.

Na faixa de 300 a 400 nm é característica de compostos aromáticos de 2 a 5 anéis, portanto conclui-se que os bioóleos apresentam estes compostos.

5.5.11. Poder calorífico da biomassa casca de arroz, do bioóleo e do resíduo sílico-carbonoso obtidos na pirólise da casca de arroz e do óleo diesel

O poder calorífico superior da biomassa e do bioóleo são semelhantes. O resíduo sílico-carbonoso da casca de arroz apresenta entre 36 e 44% de minerais que reduz o seu HHV (Tabela 22) se comparado com o HHV do resíduo carbonoso obtido de outras biomassas como, por exemplo, da madeira.

O poder calorífico de um combustível pode ser calculado a partir das entalpias de formação de seus componentes, no entanto os produtos obtidos a partir da casca de arroz constituem-se de misturas complexas de compostos dos quais nem todas as energias de formação são conhecidas. Optou-se então por medir o poder calorífico superior experimentalmente.

Tabela 22. Poder calorífico superior da casca de arroz, do resíduo sílico-carbonoso e do bioóleo, obtidos na pirólise da casca de arroz.

	Casca arroz (cal g ⁻¹)	Casca arroz (cal g ⁻¹) [Della, Kühn & Hotza, 2001]	Óleo diesel (cal g ⁻¹) [Thamburoj 2000]
Biomassa	3.920	4.000	
Resíduo sílico-carbonoso	2.850	-	-
Bioóleo	3.560–4.480		10.800

Um combustível pode apresentar diferentes valores para seu HHV, pois o mesmo depende da sua constituição e do teor de umidade de seus componentes, portanto o HHV do bioóleo depende do método de fracionamento utilizado. A umidade reduz a quantidade de energia global produzida durante a combustão. São necessários 580 cal para evaporar 1 g de água.

Segundo Vale, Brasil, Carvalho & Veiga (2000) as fórmulas de Dulong ($PCS = 81C + 340(H - O/8)$) e de Laut ($PCS = 81,7C + 342,5H - 36,6$) mostram que o poder calorífico depende da composição química elementar, em uma relação direta com o teor de carbono e de hidrogênio e inversa com o teor de oxigênio. Os constituintes químicos da casca de arroz como celulose, hemicelulose, lignina e extrativos, também têm influência sobre o poder calorífico.

Descontando os minerais (não combustíveis) presentes na casca de arroz e no resíduo sílico-carbonoso pode-se dizer que o poder calorífico da biomassa e o poder calorífico do resíduo sílico-carbonoso são semelhantes. Considerando que 17% da casca e 40% do resíduo sílico-carbonoso correspondem a minerais, as 3.920 cal são provenientes de 0,83 g de material combustível presente na casca de arroz e as 2.850 cal originaram-se de 0,6 g de material combustível presente no resíduo sílico-carbonoso. Relacionando-se estes valores percebe-se a equivalência entre ambos.

O poder calorífico do bioóleo possui valor médio se comparado ao óleo diesel. Assim, considerando HHV, o bioóleo não pode substituir o óleo diesel, mas pode servir como aditivo do mesmo.

5.6. Identificação e caracterização das frações sólidas obtidas na pirólise

O resíduo sílico-carbonoso foi submetido a espectrofotometria de IR, difração de raios-X, SEM e HR/SSNMR, poder calorífico e a testes de caracterização (azul de metileno, índice de iodo e fenazona), de adsorção (ácido acético, carboidrato e corantes) análise de BET, teste Blaine. A sílica também foi submetida a alguns testes de caracterização e de adsorção. Os resultados obtidos em cada teste serão descritos a seguir.

5.6.1. Número de iodo do resíduo sílico-carbonoso obtido da casca de arroz e de carvão ativo industrial

Para caracterizar a capacidade de adsorção do carvão ativo utilizado comercialmente, é amplamente empregada a técnica do Número de Iodo (IN) que se relaciona com a microporosidade do resíduo.

Encontrou-se o IN para resíduos sílico-carbonosos com diferentes granulometrias e percebeu-se que à medida que o diâmetro da partícula diminui o IN aumenta (0,850 mm: IN = 46,2; 0,300 mm: IN = 54,3; 0,180 mm: IN = 92,3 e 0,045 mm: IN = 108,0). Segundo a AWWA (American Water Works Association) o carvão deve possuir 0,045 mm de diâmetro para esta técnica, valor correspondente aos resultados apresentados na Tabela 23.

Tabela 23. Testes de IN, azul de metileno e fenazona no resíduo sílico-carbonoso, obtido na pirólise da casca de arroz e em carvão ativado comercial.

Tipo de adsorção	Resíduo sílico-carbonoso	Carvão ativo Synth
Índice de iodo ou IN (mg g^{-1})	108,0/126*	409,3
Índice de azul de metileno (%)	97,6	99,4
Índice de fenazona (mg g^{-1})	139,45	187,8

*Valor encontrado pela Carbomafra

A fim de confirmar os resultados obtidos, foram realizados testes de caracterização do resíduo sílico-carbonoso pela Indústria Química Carbomafra SA, de Curitiba, Paraná, que apresentou para o resíduo da casca de arroz IN = 126, o que em termos de percentagem corresponde a um valor significativamente superior ao anteriormente encontrado.

Pode-se concluir que o valor de IN encontrado corresponde a um valor médio, considerando que o resíduo sólido obtido não recebeu nenhum tratamento de ativação.

5.6.2. Teste de adsorção de azul de metileno no resíduo sílico-carbonoso obtido da casca de arroz e em carvão ativo industrial

Objetivou-se encontrar a mesoporosidade do resíduo sílico-carbonoso através do índice de azul de metileno. Os mesoporos também contribuem para a área específica do resíduo sólido. Azul de metileno é muito usado como modelo para testar a adsorção de compostos orgânicos em carvão ativo. A adsorção de azul de metileno caracteriza mesoporosidade e indica a eficiência (R_E) na redução da cor em percentagem, da solução de azul de metileno, após a adsorção do mesmo na amostra, comparada com a absorbância do branco. A redução de cor foi calculada pela fórmula: $R_E = 100 \times (C_o - C)/C_o$, onde C_o indica a concentração inicial do corante; C representa a sua concentração após a adsorção e R_E corresponde a percentagem de redução de cor. Para fins comparativos encontrou-se também o índice de fenazona, pois a mesma também se constitui em um composto orgânico que pode fornecer informações à respeito da mesoporosidade. Os valores encontrados constam na Tabela 23.

Tanto a adsorção de azul de metileno quanto a de fenazona apresentaram valores muito próximos aos encontrados para o carvão ativado comercial, indicando assim, que o resíduo sílico-carbonoso obtido da casca de arroz pode ser um precursor de carvão ativado.

5.6.3. Adsorção de ácido acético (Isotermas de Freundlich e de Langmuir) ao resíduo sílico-carbonoso

Para determinar a eficiência do resíduo sílico-carbonoso em técnicas de separação e purificação e para verificar a existência de superfície adsorvente foram realizados testes de adsorção de ácido acético (Figura 47) de corantes têxteis e de carboidratos.

Isotermas de adsorção servem para se estimar a área superficial, o volume dos poros e o tipo de porosidade.

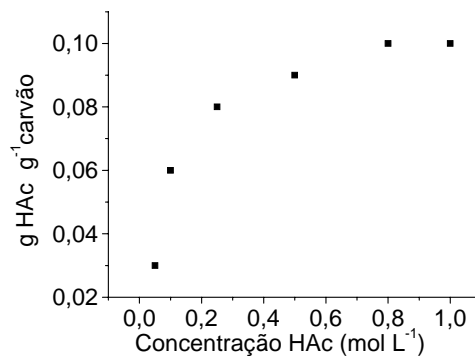


Figura 47. Isoterma de adsorção de HAc no resíduo sílico-carbonoso

A superfície do adsorvente é uma informação fundamental para determinar a eficiência do carvão em técnicas de separação e purificação. A adsorção pode ser química ou física. Entre resíduo sílico-carbonoso e ácido acético ocorre, preferencialmente, adsorção física, que é um fenômeno de retenção de moléculas junto à superfície do resíduo sólido. As interações dão origem a ligações de Van der Waals, que são de baixa intensidade.

As isotermas de adsorção de ácido acético seguindo o modelo de Freundlich encontram-se na Figura 48(a) e a isoterma seguindo o modelo de Langmuir encontra-se na Figura 48(b).

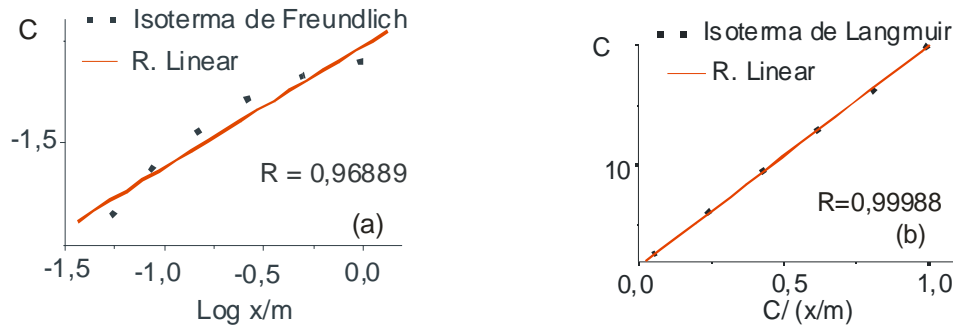


Figura 48. Isothermas de adsorção de ácido acético em resíduo sílico-carbonoso, conforme (a) Freundlich e (b) Langmuir e respectivas linearizações.

A Figura 48(a) mostra que, segundo Freundlich, o ajuste não é muito bom indicando que este modelo não representa adequadamente os dados experimentais.

Na seqüência, verificou-se se os dados experimentais se ajustam ao modelo proposto por Langmuir [Figura 48(b)]. Constata-se que o modelo de Langmuir ajusta-se bem aos dados experimentais mostrando que pode ser utilizado para representar o comportamento de adsorção do ácido acético sobre resíduo sílico-carbonoso.

5.6.4. Adsorção de corantes têxteis no resíduo sílico-carbonoso, na sílica e no carvão industrial

Na Tabela 24, tem-se o comportamento sobre a redução da cor de soluções de corantes têxteis, provocada pelo resíduo sílico-carbonoso, pela sílica e por carvão ativo comercial.

Tabela 24. Porcentagens de adsorção de corantes têxteis em resíduo sílico-carbonoso e sílica calcinada obtidos na pirólise de casca de arroz e em carvão ativo comercial.

Corante	% Redução absorvância máxima/% Redução área integrada		
	Resíduo sílico-carbonoso	Sílica	Carvão industrial
Ácido Vermelho 1	57,6/54,5	63,5/66,1	70,6/66,4
Amarelo Erionyl 2G	69,7/65,5	71,1/67,0	84,2/84,0

Mesmo sem tratamento de ativação, o resíduo sílico-carbonoso e a sílica obtidos da casca de arroz adsorvem corantes têxteis, apresentando percentagens de adsorções próximas ao valor obtido pelo carvão ativado comercial. Inicialmente, mediu-se a absorvância da solução antes do tratamento de adsorção. Colocou-se o resíduo sílico-carbonoso, a sílica e o carvão ativado na solução corante até atingir equilíbrio, quando, então foi feita nova medida da absorvância. Para avaliar a absorvância máxima fez-se a medida em 532 nm para o ácido vermelho 1 e em 440 nm para o amarelo erionyl 2G. A redução da área integrada foi calculada pelas áreas apresentadas nos espectros da absorvância do ácido vermelho 1 [Figura 49(a)] e do amarelo erionyl 2G [Figura 49(b)].

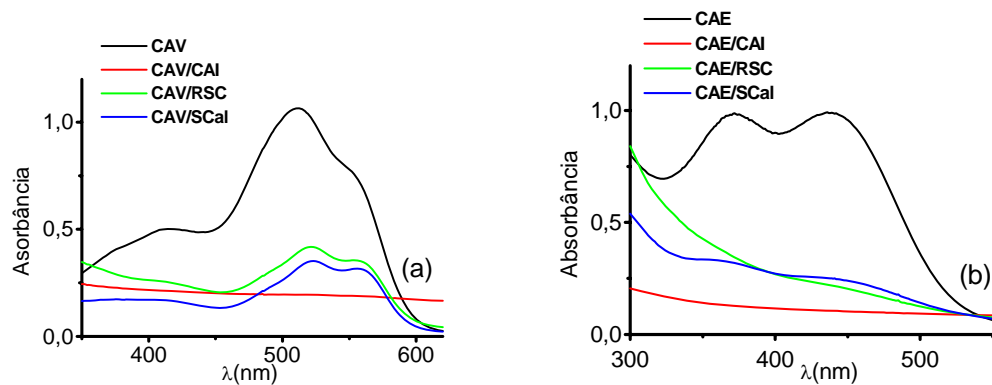


Figura 49. Espectros de absorvância da solução de corantes (a) ácido vermelho 1 (CAV), (b) amarelo erionyl 2G (CAE), antes e após adsorção em carvão ativado comercial (CAI), resíduo sílico-carbonoso (RSC) e em sílica calcinada (SCal).

Nos espectros de absorção molecular, percebe-se a queda brusca na concentração de corante presente na solução após o contato com os resíduos, comprovando a elevada afinidade entre resíduo sílico-carbonoso e corante.

Segundo Malik (2003), carvão obtido da casca de arroz e ativado com vapor d'água durante 1 h adsorve aproximadamente 70 % de corante ácido amarelo 36, e o equilíbrio foi atingido após 180 min de contato, no entanto, o autor não cita qual era a concentração inicial da solução corante.

5.6.5. Adsorção de carboidrato no resíduo sílico-carbonoso e na sílica obtidos da casca de arroz e em carvão ativado comercial

O resíduo sílico-carbonoso e a sílica calcinada apresentaram a mesma capacidade de adsorver carboidrato (22,3%). O carvão ativado comercial reduz apenas 5,9% do carboidrato presente na solução (Figura 50). As propriedades do carvão influenciam a taxa e a capacidade de adsorção. A distribuição e o tamanho dos poros e as atividades superficiais dependem da origem, do processo, da temperatura de obtenção e de ativação.

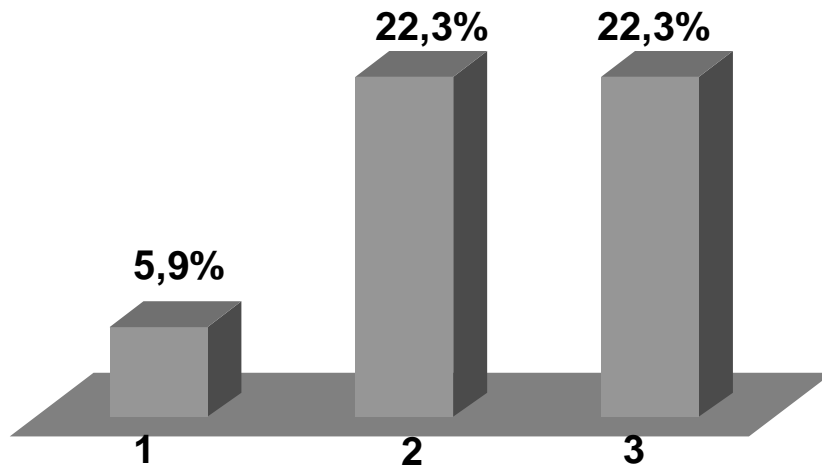


Figura 50. Gráfico de adsorção de carboidrato em (1) carvão ativo comercial, usado em uma fábrica de refrigerante; (2) resíduo sílico-carbonoso e (3) sílica calcinada, obtidos na pirólise de casca de arroz.

O carvão ativo comercial adsorve aproximadamente 3,8 vezes menos carboidrato do que o resíduo sílico-carbonoso e do que a sílica obtidos da casca de arroz. O carvão ativado, neste caso, é usado com o objetivo de adsorver impurezas, portanto já foi previamente preparado para não adsorver carboidrato. Novamente, pode-se comprovar a afinidade entre o resíduo sílico-carbonoso obtido da casca de arroz e adsorventes orgânicos.

5.6.6. Área superficial, BET, e teste Blaine do resíduo sílico-carbonoso e da sílica

A distribuição do tamanho de poros do resíduo sílico-carbonoso, obtido na pirólise da casca de arroz encontra-se representado na Figura 51.

Conforme Figura 51(a), o eixo Y mede a variação do volume de gás dessorvido com a variação do diâmetro dos poros. Isto nos dá idéia da distribuição de poros.

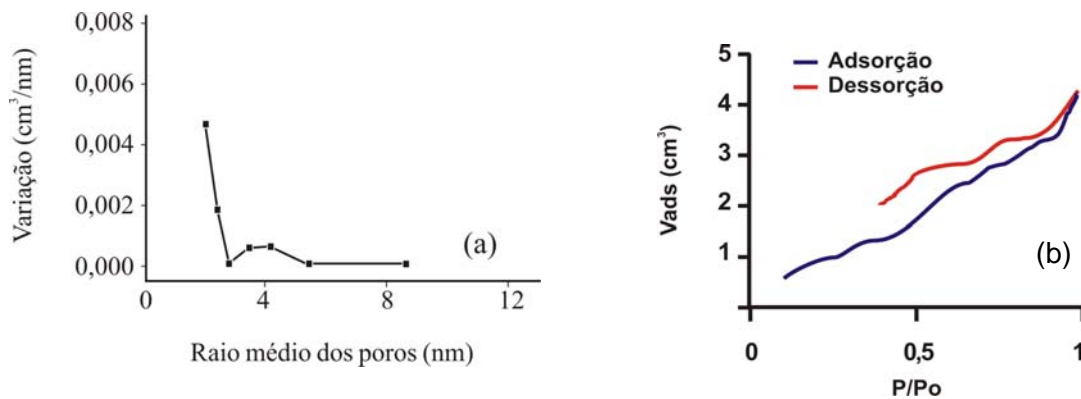


Figura 51. Resultados obtidos na análise da área superficial, BET, do resíduo sílico-carbonoso obtido na pirólise da casca de arroz (a) distribuição do tamanho de poros (b) adsorção e dessorção de gás.

Em carvão ativado a área correspondente a microporos é sempre muito superior à área de mesoporos, o que se comprova também na Figura 51 (a) mostrando que há maior quantidade de poros na região abaixo de 2 nm, indicando presença de microporos, mas também há poros com raio em torno de 4 nm, faixa correspondente a mesoporos. A maior variação na dessorção do volume de gás ocorre nos poros menores (inferior a 2 nm). À medida que o raio do poro aumenta, a variação do volume diminui, sendo que, a partir de raio igual a 5 nm não ocorre mais variação de volume.

A Figura 51(b) nos mostra dois ramos distintos. O inferior mostra a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, enquanto o ramo superior representa a quantidade de gás dessorvida no processo inverso.

Segundo a adsorção de N_2 , através do método BET, encontrou-se para o resíduo sílico-carbonoso, área superficial específica de $8,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e para a sílica $11,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Estes valores são baixos, uma vez que áreas superficiais típicas para carvões ativados

estão entre 500 e 1500 m² g⁻¹ [Soares, 2001], porém deve-se lembrar que o resíduo sílico-carbonoso não passou por nenhum tratamento de ativação, que consiste no aquecimento do carvão em presença de vapor d'água, CO₂ ou a mistura dos dois com ar, provocando a queima da fração mais ativa do carvão, aumentando a porosidade interna e isto tornaria sua área superficial específica maior.

O teste Blaine, também foi realizado para identificar a área superficial do resíduo sílico-carbonoso e da sílica e compará-los com à área superficial de cimento. Este teste, no entanto, não fornece área de poros. O teste Blaine é utilizado para indicar a área superficial externa de cimento e também de carvões.

No teste Blaine encontrou-se área superficial 0,70 m² g⁻¹ para o resíduo sílico-carbonoso e 1,44 m² g⁻¹ para a sílica calcinada a 500 °C. Estes valores, são considerados elevados se comparados a área superficial de cimento e de carvões comuns, avaliados da mesma maneira. A área superficial do cimento varia entre 0,30 e 0,45 m² g⁻¹ [NBR7224/84 – MB348] e, carvões comuns, obtidos por combustão de derivados de madeira, apresentam área superficial de aproximadamente 0,45 m² g⁻¹. Os valores encontrados para o teste Blaine são inferiores aos encontrados no teste BET porque o primeiro mede somente a área externa, enquanto o segundo mede, além da área externa, também a área interna formada por poros.

A estrutura e as propriedades do carvão são determinadas, principalmente pelo material precursor, além de condições de processamento, enquanto a estrutura da sílica é influenciada, principalmente pela temperatura de calcinação [Soares, 2001].

5.6.7. Espectroscopia de alta resolução em sólidos por NMR de ¹³C para o resíduo sílico-carbonoso

Para tentar elucidar estruturas presentes no resíduo sílico-carbonoso e na sílica calcinada fez-se HR/SSNMR. Através da HR/SSNMR de ¹³C, pretendia-se identificar carbonos aromáticos, alifáticos, sp³, sp², sp, grupos CH₃, CH₂, CH e carbonos ligados a oxigênio. Na Figura 52, tem-se o espectro de NMR de ¹³C para o resíduo sílico-carbonoso.

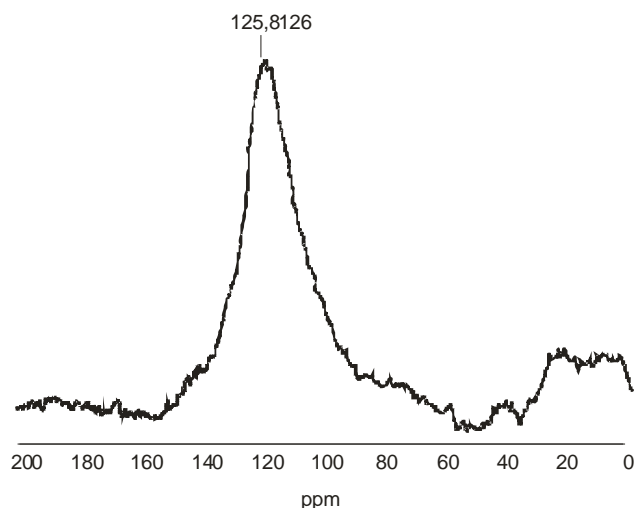


Figura 52. Espectro de HR/SSNMR de ^{13}C para o resíduo sílico-carbonoso.

Nos espectros de NMR de ^{13}C o pico principal (em torno de 126 ppm) corresponde a átomos de carbono em planos aromáticos com coordenação sp^2 (tipo grafite). Isto é coerente com a estrutura observada por difração de raios-X em materiais carbonizados. Essa linha é larga e a assimetria indica presença de diferentes compostos aromáticos (carbonos quaternários ou terciários ligados ou não a átomos de hidrogênio, oxigênio ou alquil substituídos).

A região de 0 a 110 ppm para o resíduo sílico-carbonoso apresenta grande quantidade de picos pequenos que correspondem a grupos alifáticos, provenientes da celulose, hemicelulose e da lignina presentes na casca de arroz. Sinais em torno de 14 ppm devem ser de grupos CH_3 ; em torno de 34 ppm correspondem a grupos CH_2 (metileno); em 54 ppm correspondem a grupos OCH_3 (metoxil da lignina); em 72 ppm representam carbonos em cadeias celulósicas ligados a grupos OH.

5.6.8. Espectroscopia de alta resolução em sólidos por NMR de ^{29}Si para o resíduo sílico-carbonoso e para a sílica

Para os espectros de ^{29}Si , o único pico facilmente identificado se deve aos tetraedros de sílica amorfa (-110 ppm), com bandas laterais em -42 e -177 ppm (Figura 53).

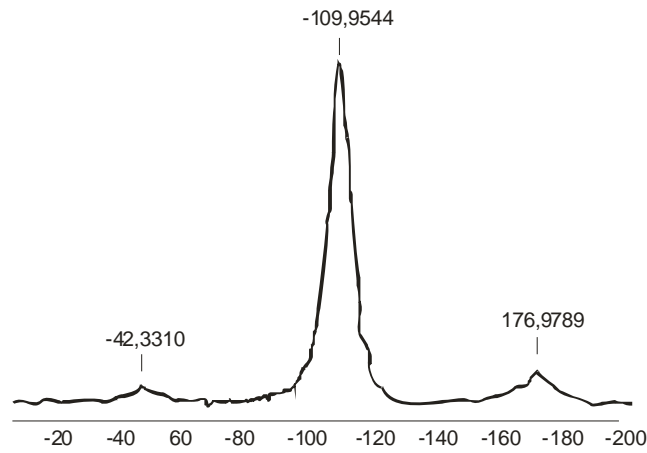


Figura 53. Espectro de HR/SSNMR de ^{29}Si para o resíduo sílico-carbonoso

O pico em -110 ppm é observado no resíduo sílico-carbonoso (Figura 53) e nas cinzas (Figura 54) de casca de arroz, o que indica que a remoção do material rico em carbono não influencia muito no arranjo químico da sílica, quando a calcinação for realizada em temperatura de 500 °C. Este pico indica que há, na verdade, diferentes grupos químicos contribuindo para o sinal na região em torno de -110 ppm.

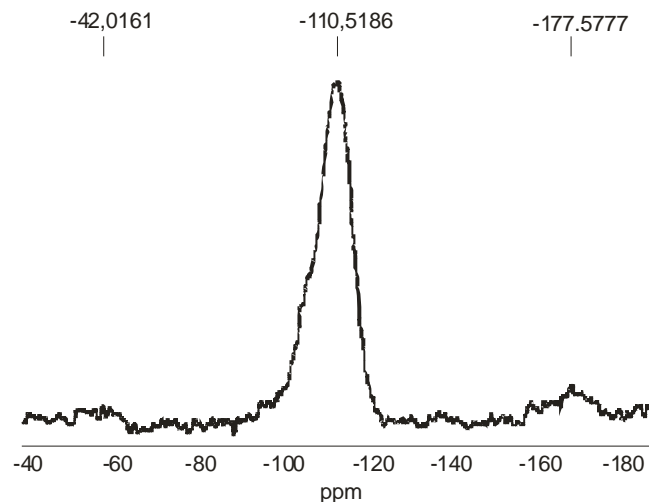


Figura 54. Espectro de HR/SSNMR de ^{29}Si da sílica obtida por calcinação a 500 °C do resíduo sílico-carbonoso da casca de arroz.

Nas medidas feitas com CP (cross polarization) (Figura 55) essa estrutura é evidenciada, com desdobramento em dois picos.

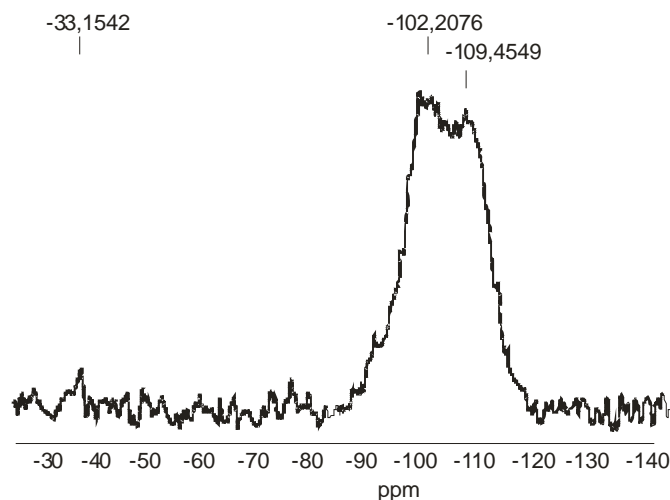


Figura 55. Espectro de HR/SSNMR de ^{29}Si com CP de sílica obtida por calcinação a $500\text{ }^\circ\text{C}$ do resíduo sílico-carbonoso da casca de arroz.

O pico em -102 ppm pode ser associado a átomos de silício em grupos do tipo $(\text{OH})\text{Si}(\text{OSi})_3$, enquanto que o pico em -110 ppm corresponde a tetraedros $\text{Si}(\text{OSi})_4$. Esses arranjos envolvendo grupos OH são comuns em sílica amorfa e podem relacionar-se a defeitos de estrutura e ligações terminais.

Através dos espectros de NMR de ^{13}C e de ^{29}Si , no estado sólido, pode-se identificar a presença, no resíduo sílico-carbonoso, de grande quantidade de carbonos tipo grafite e, em menor quantidade grupos OCH_3 e CH_3 . No resíduo sílico-carbonoso, assim como na sílica, há presença de tetraedros de sílica amorfa, indicando que a remoção do material carbonoso não alterou a estrutura da sílica.

5.6.9. Espectro de absorção na região do IR do resíduo sílico-carbonoso, das sílicas calcinada a $500\text{ }^\circ\text{C}$ e calcinada a $1.050\text{ }^\circ\text{C}$

Fez-se espectro de absorção na região do infravermelho para identificar ligações químicas e, a partir destas, identificar grupos funcionais presentes nos compostos sólidos obtidos.

Os espectros de IR do resíduo sílico-carbonoso e das cinzas (sílica) calcinadas a 500 e a 1.050 °C são mostrados na Figura 56.

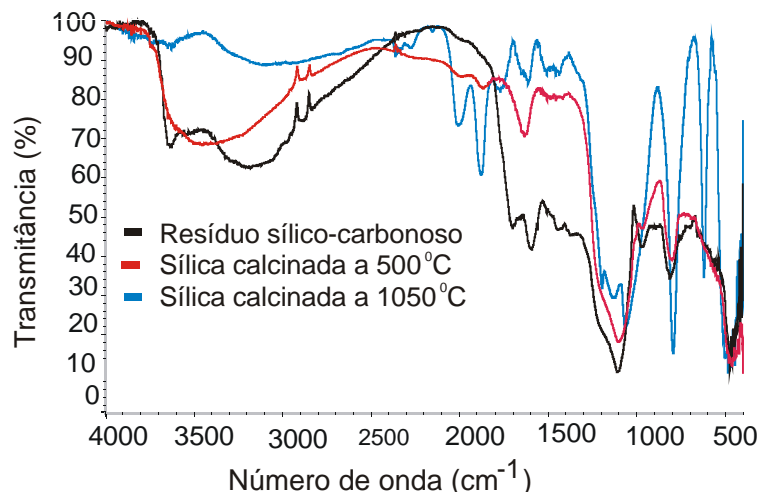


Figura 56. Espectros de FTIR do resíduo sílico-carbonoso, da sílica calcinada a 500 e a 1.050 °C, obtidos da casca de arroz.

Os espectros na região do IR apresentam bandas entre 3.000 e 3.400 cm^{-1} que podem corresponder a OH, NH ou $\equiv\text{C}-\text{H}$, sendo que bandas entre 3.000 e 3.100 cm^{-1} indicam a presença de hidrocarbonetos aromáticos e olefinas. Na sílica calcinada a 1.050 °C, estas bandas praticamente desaparecem; bandas entre 1.550 e 1.700 cm^{-1} correspondem a estiramentos C=C e C=N, porém entre 1.500 e 1.660 cm^{-1} correspondem a CNH, NH_2 e NH_3^+ . Entre 1.250 e 1.500 cm^{-1} , tem-se grupos CH_2 e CH_3 . Entre 1.000 e 1.300 cm^{-1} mostram ligações C-O [Cardona & Fuente, 2002; Colthup, Daly & Wiberley, 1975]. Entre 830 e 1.100 cm^{-1} apresenta bandas correspondentes a Si-O. Entre 700 e 900 cm^{-1} tem CH aromático e entre 500 e 830 cm^{-1} podemos ter ligações C-Si; Si-N; Si-O.

O espectro de IR da sílica obtida da casca de arroz, apresenta bandas entre 500 e 830 cm^{-1} indicando presença de ligações do silício que podem ser Si-C; Si-N; Si-O [Cardona & Fuente, 2002; Weidlein, Müller, Dehnicke & Varlag, 1998]

A sílica calcinada a 1.050 °C praticamente não possui grupos OH, porém apresenta bandas muito intensas entre 500 e 1.100 cm^{-1} que representam grande quantidade de ligações Si-C, Si-O, Si-N.

Através destes espectros percebe-se que a sílica calcinada a 500 °C mantém muitas ligações semelhantes ao resíduo sílico-carbonoso, confirmando que a calcinação a 500 °C não altera significativamente a estrutura do resíduo sólido, inclusive mantendo carbonos em sua estrutura. Isto pode ser observado visualmente através da cor, quanto mais elevada for a temperatura de calcinação mais branca torna-se a sílica. Calcinação a temperatura mais elevada (1.050 °C) altera a estrutura do resíduo sólido resultante, originando sílica mais pura, com maior teor de ligações de Si com O, C ou N.

5.6.10. Difração de raios-X do resíduo sílico-carbonoso e da sílica

Para identificar o teor de cristalinidade e a estrutura do resíduo sílico-carbonoso e da sílica obtidos, fez-se análise por difração de raios-X.

O resíduo sílico-carbonoso, conforme difratograma da Figura 57, apresenta baixíssima cristalinidade, quase amorfo, com banda larga centrada em 26,05 °, seu teor de sílica é de aproximadamente 42%.

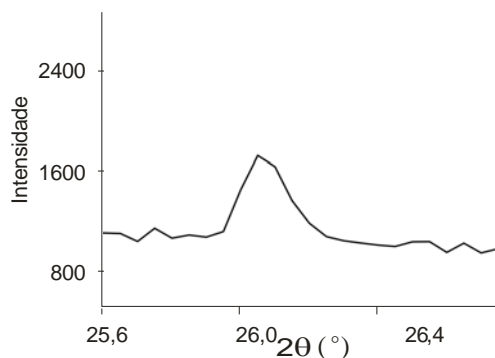


Figura 57. Difratograma de raios-X do resíduo sílico-carbonoso obtido na pirólise da casca de arroz.

Nas Figuras 58[(a), (b), (c) e (d)], tem-se os difratogramas de raios-X da sílica obtida por calcinação do resíduo sílico-carbonoso ou por calcinação direta da casca de arroz, sem passar pelo processo pirolítico.

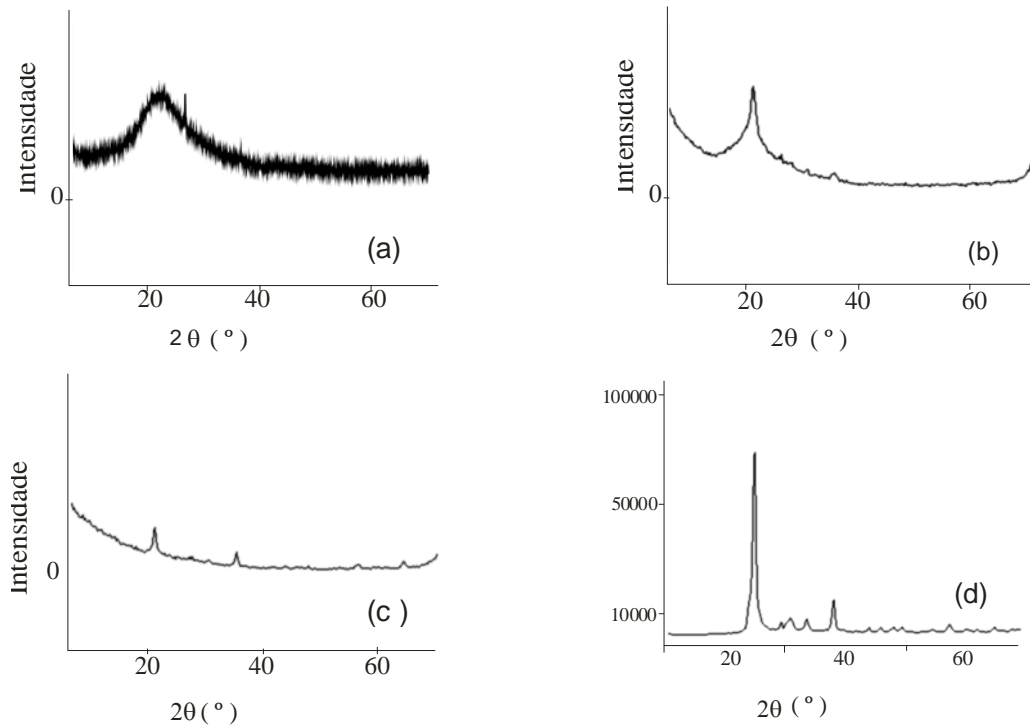


Figura 58. Difratogramas de raios-X da sílica (a) sílica obtida do resíduo sílico-carbonoso calcinada a 500 °C; (b) sílica obtida do resíduo sílico-carbonoso calcinada a 900 °C; (c) sílica obtida por calcinação direta da casca de arroz, sem pirólise, calcinada a 900 °C e (d) sílica obtida do resíduo sílico-carbonoso calcinada a 1.050 °C.

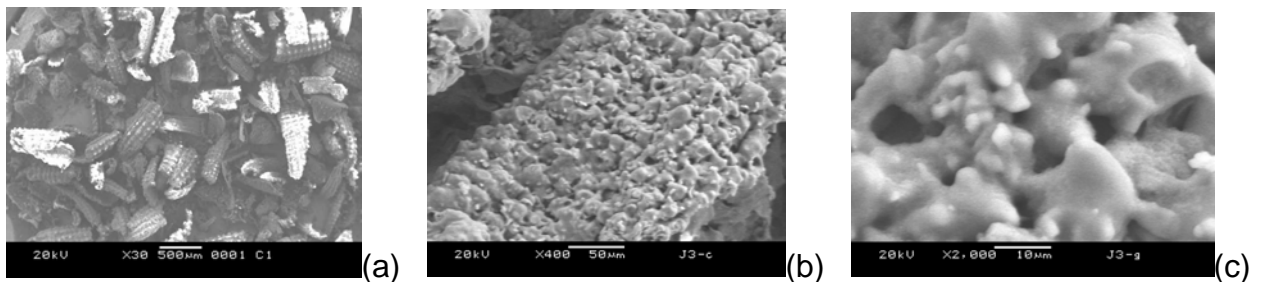
As Figuras 58[(a), (b) e (d)] mostram os difratogramas da sílica obtida por calcinação do resíduo sílico-carbonoso proveniente da pirólise de casca de arroz e a Figura 58(c) mostra o difratograma da sílica obtida por calcinação direta da casca de arroz. A sílica calcinada a 500 °C [Figura 58(a)] também se apresenta na forma predominantemente amorfa com banda em 21,84° (opala CT); 26,47° (tridimita de baixa); 49,85° (tridimita de alta), o que está de acordo com os dados obtidos por Della, Kühn & Hotza (2001).

Aumentando-se a temperatura de calcinação do resíduo sílico-carbonoso, a cristalinidade da sílica aumenta. A 900 °C obtém-se sílica bastante cristalina, basicamente cristobalita [Figura 58(b)]. Utilizando a mesma temperatura pode-se dizer que a sílica obtida por calcinação direta da casca de arroz sem prévia pirólise [Figura 58(c)] apresenta cristalinidade semelhante à sílica obtida do resíduo sílico-carbonoso, proveniente da casca previamente pirolisada, portanto, o processo de pirólise à baixa

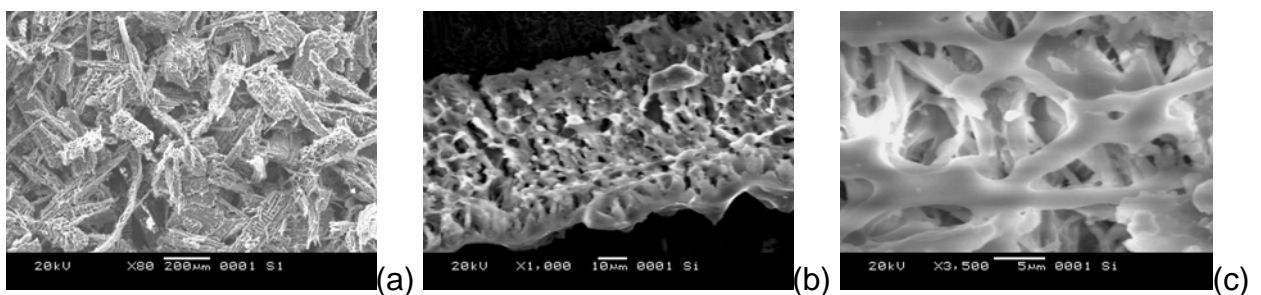
temperatura não altera a cristalização da sílica. A 1.050 °C constata-se cristalinidade ainda maior [Figura 58(d)] decorrente da predominância de cristobalita, indicando também a presença de tridimita.

5.6.11. Microscopia eletrônica de varredura do resíduo sílico-carbonoso e da sílica

As imagens obtidas do resíduo sílico-carbonoso são mostradas nas Figuras 59[(a) (b) e (c)] e as imagens da sílica calcinada são mostradas nas Figuras 60[(a) (b) e (c)].



Figuras 59. Imagens obtidas pela SEM do resíduo sílico-carbonoso obtido na pirólise da casca de arroz, ampliado conforme indicado: ^a(x 30); ^b(x 50); ^c(x 2.000).



Figuras 60. Imagens obtidas pela SEM da sílica calcinada obtida na pirólise da casca de arroz, ampliado conforme indicado a seguir: ^a(x 80); ^b(x 1.000); ^c(x 3.500)

As figuras mostram poros irregulares e de diferentes diâmetros, tanto para o resíduo sílico-carbonoso como para a sílica calcinada. A caracterização microestrutural do resíduo sílico-carbonoso e da sílica [Figuras 59(a) e 60(a)] mostrou a presença de partículas de vários tamanhos, no entanto, conforme as figuras parece que cada

“grãozinho” de carvão e de sílica representa uma casca de arroz em miniatura. O formato alongado e contorcido, com aparência de espiga de milho é provocado pelo processo de aquecimento [Amick, 1982]. Pode-se observar [Figuras 59(a) e 60(a)] que a morfologia inicial da casca de arroz manteve a parede celular, porém sem celulose deixando uma superfície porosa, com estrutura de túneis. As Figuras 59(c) e 60(c) mostram esta formação de “túneis”.

A Figura 60 (c) mostra, com maior detalhamento a epiderme interna de uma das partículas presentes na cinza. Tanto no resíduo sílico-carbonoso como na sílica nota-se estrutura porosa resultante da remoção da celulose e da lignina presentes na casca.

5.6.12. Difratometria a laser do resíduo sílico-carbonoso

O resultado da distribuição granulométrica via laser do resíduo sílico-carbonoso (Figura 61) mostrou que 10% das partículas possuem diâmetro inferior a 18 μm , 50% tem diâmetro inferior a 182 μm e 90% possuem diâmetro inferior a 349 μm . Não há partícula com diâmetro superior a 500 μm (0,5 mm). Apenas 1,8% apresenta diâmetro inferior a 5 μm .

Conforme Rey (1999), a exposição a partículas de sílica com diâmetro inferior a 5 μm pode ser problemático do ponto de vista de segurança das pessoas envolvidas no processo. A exposição por um período de 5 a 10 anos, de acordo com o teor de poeira na atmosfera, causa uma doença denominada silicose, que compromete as vias respiratórias, podendo causar câncer. Os resultados apresentados acima correspondem a resíduo sílico-carbonoso que apresenta aproximadamente 40% de sílica.

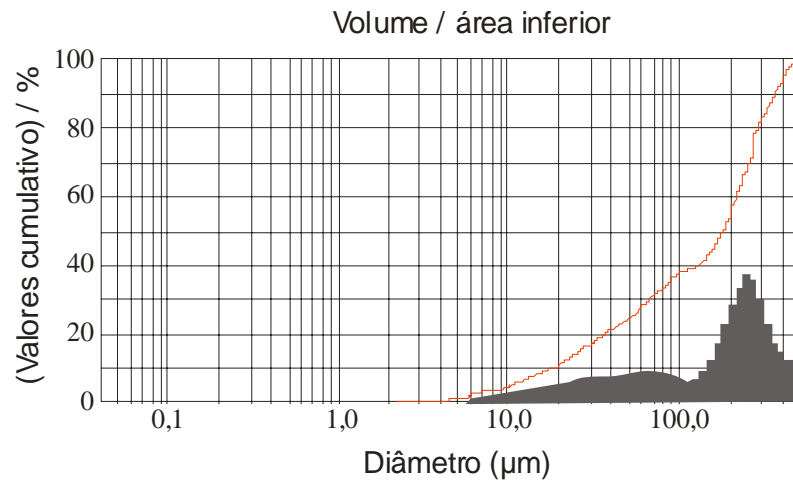


Figura 61. Distribuição granulométrica do resíduo sílico-carbonoso obtida por difratometria a laser.

5.7. Ensaios de toxidez do líquido aquoso e do bioóleo

Através de ensaios de toxidez, objetivou-se avaliar a possibilidade de se utilizar os líquidos obtidos na pirólise de casca de arroz à baixa temperatura, como inseticidas e também avaliar seu grau de toxidez em camundongos.

5.7.1. Determinação da DL₅₀ do bioóleo em camundongos

Os valores de DL₅₀ e os intervalos de confiança encontrados para uma e duas doses de bioóleo de casca de arroz foram, respectivamente, 0,78 (0,66 – 0,93) e 0,25 (0,13 – 0,47) g kg⁻¹ [Figuras 62(a) e 62(b)].

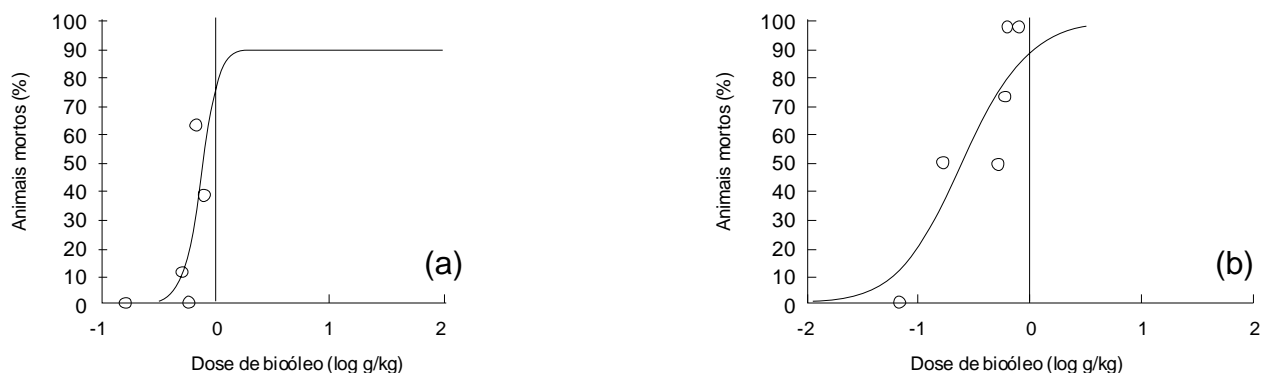


Figura 62. Resultado do efeito da aplicação intraperitoneal de bioóleo de casca de arroz na mortalidade de camundongos, verificada 24 horas após a injeção (a) efeito de uma dose bioóleo ($0,169 - 0,796 \text{ g kg}^{-1}$) (b) efeito de duas doses de bioóleo ($0,068 - 0,796 \text{ g kg}^{-1}$), com intervalo de 24 horas.

Os valores de DL_{50} e intervalos de confiança observados após exposição dos animais a duas doses de BCA foram inferiores aos observados após exposição a uma única dose. Conforme Eaton & Klaassen (1995), drogas de metabolização e/ou excreção lenta, podem ter a sua toxicidade potencializada após exposições repetidas num curto intervalo de tempo.

Os resultados obtidos indicam que o bioóleo, provavelmente, não sofre completa excreção e/ou metabolização significativa no período de 24 horas (intervalo de tempo entre as duas exposições), resultando em uma potencialização da sua toxicidade após exposições repetidas.

Segundo os critérios estabelecidos pela Comunidade Européia para classificação de risco de toxicidade aguda, substâncias com DL_{50} oral para ratos menor do que 25 mg kg^{-1} são classificadas como muito tóxicas, entre 25 e 200 mg kg^{-1} são tóxicas, e entre 200 e 2000 mg kg^{-1} são classificadas como nocivas [Barros & Davino, 2003]. Apesar deste critério não se referir exatamente às mesmas condições experimentais empregadas no presente estudo (exposição de camundongos pela via intraperitoneal), ele pode servir como base para situar o risco de toxicidade aguda associado ao bioóleo.

Conforme Eaton & Klaassen (1995) é importante ressaltar ainda, que a DL_{50} relaciona-se apenas a toxicidade aguda, podendo não refletir todo o espectro de toxicidade ou risco associado à exposição a uma substância química, pois algumas substâncias químicas de baixa toxicidade aguda podem apresentar efeitos

carcinogênicos ou teratogênicos em doses que não produzem sinais de toxicidade aguda.

5.7.2. Ensaio realizado com *Spodoptera frugiperda* e *Diabrotica speciosa* com solução de bioóleo

Considerando que o bioóleo polimeriza com facilidade e que a diluição dificulta a polimerização, o mesmo foi diluído a 20%, porém devido ao seu odor este foi diluído a 1%, o que poderá tê-lo tornado muito diluído para executar os testes. O bioóleo foi diluído em etanol em que foram utilizadas quantidades iguais de bioóleo e etanol (para cada gota de bioóleo utilizou-se uma gota de etanol). Esta mistura, bioóleo + etanol, foi colocada lentamente em água até perfazer 1% de bioóleo.

Para cada ensaio, foram feitas quatro avaliações e em todas as avaliações não foi observado qualquer efeito imediato sobre os insetos. Vários fatores podem ter contribuído para o observado, tais como, a espécie de inseto utilizada para o teste que, segundo agrônomos, é altamente resistente a inseticidas, assim como a solução encontrava-se muito diluída, não apresentando concentração suficiente para intoxicar os insetos.

Existe também a possibilidade do bioóleo apresentar componentes mutagênicos ou cancerígenos, no entanto estes efeitos não foram avaliados.

5.7.3. Ensaio com lagarta da soja, *Anticarsia gemmatilis*, utilizando soluções da fração aquosa e do bioóleo

Conforme mostrado na Tabela 25, verifica-se que as frações líquidas, principalmente a fração aquosa, nas concentrações utilizadas, não interferiram significativamente na morte de larvas e pupas da lagarta da soja.

A fração aquosa, nas dosagens utilizadas, teve pouca influência na morte da lagarta da soja durante as fases larval e pupa; somente a maior concentração (0,8%)

teve um pequeno acréscimo no número de pupas mortas, sendo os demais resultados considerados normais.

Tabela 25. Percentagens de sobrevivência da lagarta da soja, *Anticarsia gemmatalis*, durante as fases larval e pupa, após receber solução com 0,1; 0,2; 0,4 e 0,8% de fração aquosa e de bioóleo.

dosagem (% m/m)	Sobrevivência (%)			
	Fração aquosa		Fração oleosa	
	larvas	pupas	larvas	pupas
0,1	85,0	76,5	95,0	89,5
0,2	100,0	90,0	40,0	50,0
0,4	90,0	88,9	45,0	77,8
0,8	85,0	70,6	65,0	84,6

A fração oleosa (com dosagens de 0,2 e 0,4%) provocou aumento da morte de larvas, porém na fase de pupa não se pode dizer que houve influência significativa, uma vez que aumentando a dosagem (de 0,2 para 0,4 e 0,8%) ocorreu, inclusive, aumento na percentagem de sobreviventes. Isto pode ter ocorrido pela não ingestão do alimento com maior teor de amostra devido ao cheiro do bioóleo e também da fração aquosa.

5.8. Valor agregado à casca de arroz e aos seus produtos de pirólise

A casca de arroz pode constiuir-se em fonte de lucro e geração de emprego. A desinformação leva produtores e beneficiadores a descartá-la na natureza ou queimá-la, sem fins lucrativos.

Ao pirolisar a casca de arroz pode-se gerar várias fontes de renda, dependendo do destino que será dado ao resíduo sílico-carbonoso obtido.

Conforme mostrado, a pirólise à baixa temperatura rende 14% de gases; 24% de fração aquosa; 18% de bioóleo e 44% de resíduo sílico-carbonoso.

Considerando que os gases gerados podem ser utilizados no aquecimento do próprio sistema e que, se houver necessidade, pode-se utilizar casca de arroz para fornecer energia ao processo, bem como para secagem da biomassa usada para

pirólise e, sem considerar a fração aquosa, resta-nos o bioóleo e o resíduo sílico-carbonoso para gerar lucro.

O preço do bioóleo é de aproximadamente R\$ 0,50 L⁻¹ [Luo, Wang, Liao, Zhou, Gu & Cen, 2004]. Considerando que uma tonelada de casca de arroz gera 180 L de bioóleo, isto corresponde a R\$ 90,00. O resíduo sílico-carbonoso terá valor econômico agregado ao destino que lhe será dado, podendo servir como combustível, precursor de carvão ativado ou, pode-se também extrair a sílica presente no mesmo.

Torna-se difícil avaliar a sílica; sendo que seu valor econômico depende de vários fatores, como cristalinidade, área superficial, finura e capacidade adsorvente.

Arbex (2002) afirma que, segundo Milton Ferreira de Souza, a sílica na sua forma mais pura pode chegar a U\$ 250 o quilo, porém, impura, valerá somente cerca de R\$ 0,70 o quilo.

6. CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho mostraram que é possível contribuir para a redução de resíduos que podem se tornar poluentes na natureza, utilizando-os como matéria-prima para a pirólise. Pode-se também afirmar que a pirólise de casca de arroz, em reator de leito fixo, pode ser feita sob baixa temperatura e que os rendimentos dos produtos obtidos estão relacionados com os parâmetros utilizados durante o processo.

Para o sistema utilizado, o parâmetro que apresentou maior influência no rendimento em frações gasosa, líquida e sólida foi a temperatura, seguida pelo tempo de permanência da biomassa e dos produtos dentro do forno e pela taxa de aquecimento.

Temperatura elevada e tempo de permanência longo aumentam a produção de gases e diminuem a fração sólida. A fração líquida aumenta com o aumento de temperatura até 420 °C, porém, a partir desta temperatura diminui. Tempo de permanência muito reduzido também diminui o rendimento da fração líquida.

Taxa de aquecimento muito baixa reduz a fração de bioóleo, provavelmente devido à ocorrência de reações secundárias. Aquecimento muito rápido também diminui a condensação de vapores e dificulta o resfriamento, diminuindo, assim, o rendimento de bioóleo.

Outro fator importante é o gás de arraste, sem o qual há perda de bioóleo, ocasionado pela dificuldade em conduzir os produtos para serem coletados. O processo de resfriamento também tem grande importância, principalmente no rendimento de bioóleo, pois impede o prosseguimento de reações de craqueamento.

O parâmetro que menos interferiu nos resultados foi o diâmetro das partículas. Obteve-se rendimentos semelhantes de bioóleo e de resíduo sílico-carbonoso utilizando partículas com diferentes diâmetros.

A separação do líquido aquoso e do bioóleo por centrifugação não melhora a separação. Esperava-se com a centrifugação um aumento da fração aquosa e redução do bioóleo, mas isto não foi observado.

Testes de solubilidade da fração líquida indicam a presença de substâncias polares e apolares, constituindo-se de uma mistura altamente complexa pela quantidade de compostos presentes.

Encontrou-se, para bioóleo, baixo índice de saponificação o que demonstra a presença de reduzido teor de hidrogênios ácidos.

Os resultados da análise elementar mostraram uma variação no teor de carbono e de oxigênio do bioóleo destilado à pressão atmosférica em relação ao bioóleo não destilado, portanto a destilação deve ser feita à pressão reduzida, necessitando assim, de temperaturas mais baixas para evitar ocorrência de reações durante a destilação, uma vez que o bioóleo constitui-se basicamente de compostos orgânicos que são termoinstáveis. Variações entre bioóleo destilado à pressão atmosférica e bioóleo não destilado também foram comprovadas através de EPR que revelou para o bioóleo destilado, presença de radicais livres, enquanto bioóleo não destilado não apresentou radicais livres.

A DL_{50} do bioóleo para camundongos, foi de 780 mg kg^{-1} para uma dose e de 250 mg kg^{-1} para duas doses, o que classifica o bioóleo da casca de arroz como nocivo [Barros & Davino, 2003].

Testes realizados com solução a 1% (v/v) de bioóleo, em insetos (*Spodoptera frugiperda* e *Diabrotica speciosa*), não demonstraram nenhuma nocividade, o que pode ser explicado pela baixa concentração utilizada nos testes ou pela elevada resistência destes insetos. Testes com a lagarta da soja (*Anticarsia gemmatilis*) mostraram, embora pequena, uma variação no índice de sobrevivência de larvas e pupas com solução de 0,1 a 0,8% (m/m) de aquoso e de bioóleo. Aplicação da fração aquosa não alterou a sobrevivência de larvas, mas reduziu a sobrevivência de pupas quando a concentração foi de 0,8% (m/m). O bioóleo reduziu significativamente a sobrevivência de larvas (40%) e pupas (50%) quando a dosagem foi de 0,2%, porém estes testes devem ser repetidos, uma vez que o aumento na dosagem de amostra no alimento, em alguns casos, elevou a sobrevivência. O cheiro característico do bioóleo e da fração aquosa poderá ter levado as larvas e pupas a não ingerir o alimento com maior percentagem dos mesmos.

Os espectros na região do IR e do UV para a fração líquida indicam presença de grande quantidade de compostos aromáticos, principalmente fenóis. O espectro de IR e o cromatograma obtido por GC-MS mostraram presença de grande quantidade de outros compostos, além de aromáticos. Da mesma forma, a interpretação dos espectros do NMR de ^{13}C e de ^1H ficou muito dificultada devido à sobreposição e o grande número de picos gerados. A análise por fluorescência do bioóleo não destilado também indica presença de aromáticos polinucleares.

O HHV encontrado indica que, tanto a biomassa como os produtos da pirólise, bioóleo e resíduo sílico-carbonoso, podem ser utilizados como combustíveis, no entanto o resíduo sílico-carbonoso apresenta para o HHV valor inferior ao de resíduo carbonoso obtido na pirólise de madeira devido à presença de elevado teor de sílica (aproximadamente 40%) que se constitui em material refratário.

Testes de caracterização, como índice de iodo, índices de azul de metileno e de fenazona e testes de adsorção de ácido acético, de carboidratos e de corantes têxteis mostram que o resíduo sílico-carbonoso apresenta propriedades adsorventes podendo servir como precursor de carvão ativado. Através da SEM, comprovou-se presença de poros tanto no resíduo sílico-carbonoso como na sílica calcinada. No entanto, a área específica do resíduo sílico-carbonoso ($8,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e da sílica ($11,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), conforme demonstrado por BET, são baixas. Estas áreas poderão ser aumentadas submetendo os resíduos sólidos a tratamento de ativação.

Os espectros de HR/SSNMR mostraram que o resíduo sílico-carbonoso também apresenta carbonos em planos aromáticos, além de grupos OH e OCH_3 . Tanto o resíduo sílico-carbonoso como a sílica calcinada a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentam tetraedros formados por SiO_2 , portanto a calcinação a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ não altera o arranjo químico da sílica. Presença de todos os grupos citados também foi comprovada através dos espectros de IR dos sólidos.

A análise por difração de raios-X mostrou que o resíduo sílico-carbonoso apresenta baixíssima cristalinidade e que a cristalinidade da sílica é proporcional à temperatura utilizada para a cristalização, ou seja quanto mais elevada a temperatura maior a cristalinidade da sílica.

A sílica presente na casca de arroz poderá ter agido como catalisador da reação pirolítica, uma vez que outras biomassas, como serragem de madeira e caroço de pêssago, submetidas às mesmas condições, necessitam de temperaturas mais elevadas, aproximadamente 450 °C para a pirólise completa, enquanto, para a casca de arroz é suficiente temperatura máxima de 420 °C. Isto torna o uso de vidro borossilicatado na confecção do reator altamente vantajoso, uma vez que o mesmo resiste a temperatura mais elevada que a necessária para a pirólise, e é de fácil confecção.

Devido ao alto teor de sílica e de fenóis, a casca de arroz demonstra elevada resistência à biodegradação, e, quando esta ocorre, contribui para gerar solo arenoso e de baixa produtividade. O uso da casca de arroz como biomassa em processo pirolítico contribui para a preservação do meio ambiente e, além de ser ecologicamente correto, gera vantagens e lucros.

7. SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DESTE TRABALHO

Há várias sugestões que possibilitam dar prosseguimento a este trabalho.

Podem-se aplicar técnicas de ativação no resíduo-carbonoso durante o processo de pirólise, enquanto o resíduo é gerado ou, ativá-lo após o término do processo pirolítico. Através do processo de ativação, pode-se direcionar a formação de micro ou mesoporos e assim determinar o uso do carvão.

A fração líquida pode ser fracionada, separando a parte constituída de compostos oxigenados e assim isolar a fração não oxigenada que apresenta mais propriedades combustíveis, podendo testá-la em motores como aditivo de óleo diesel.

Testes sobre aplicação da sílica obtida, gerando materiais compostos de silício, a partir da biomassa, também podem servir como continuidade deste trabalho. A extração da sílica, transformando-a em catalisador ou como material adsorvente, também pode se tornar interessante e vantajosa. Esta investigação pode ser complementada através de um estudo mais profundo da natureza química das espécies de silício presentes na biomassa e de suas transformações durante o processo de aquecimento.

Outra sugestão constitu-se na instalação uma unidade piloto de pirólise de casca de arroz e de outros resíduos na UFSM.

8. REFERÊNCIAS

- ADATIA, M.H.; BESFORD, R.T. *The effects of silicon on cucumber plant grown in recirculating nutrient solution*. Annals of Botany, London, 58, 343–351, 1986.
- AMEN-CHEN, C.; PAKDEL, H.; ROY, C. *Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review*, Bioresour. Technol. 79, 277–299, 2001.
- AMICK, J.A. *Solid-State*, Sci. Technol. 129, 864, 1982.
- ANTAL, M.J.Jr.; ALLEN, S.G.; DAI, X.; SHIMIZU, B.; TAM, M.S.; GRÖNLI, M. *Attainment of the Theoretical Yield of Carbon from Biomass*, Ind. Eng. Chem. Res. 39, 4024–4031, 2000.
- ARBEX, G.G. *Começam testes para obtenção de sílica a partir da casca de arroz*, Gazeta Mercantil, C5, SP, 13/12/2002.
- ASSUREIRA, E. *Rice husk – an alternative fuel in Peru*
http://www.itdg.org/html/energy/docs48/bp48_pp35.36.pdf, acessado em 04/06/04.
- BARROS, S.B.M. & DAVINO, S.C. *Avaliação da toxicidade*. In: Fundamentos de Toxicologia. OGA, S. 2ª ed., São Paulo, Ed. Atheneu, 57–67, 2003.
- BARTON, S.S. *Adsorption of methylene blue by active carbon*, Carbon, 25, 343–350, 1987.
- BAYER, E.; KUTUBUDDIN, M.; *Öl aus Klärschlamm*, Jahrbuch Wasserärschlamm, Jahrbuch Wasser Versorgungs und Abwasser Technik, Ausgabe, 563, 85//86.
- BAYER, E. *Niedertemperaturkonvertierung von Klärschlamm zu Öl*, Baden-Baden, 141, 25–26 Oct., 1984.
- BEIS, S.H.; ONAY, Ö.; KOÇKAR, Ö.M. *Fixed-bed pyrolysis of safflower seed: influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions*, Renew. Energ., 26, 1, 21–32, 2002.
- BERALDO, A L. *Biokreto*, www.inventabrasil.hpg.ig.com.br/biokreto.htm, acessado em 27/11/02.

- BOETENG, A.A.; SKEET, D.A. *Incineration of rice hull for use as a cementitious material: the Guyana experience*. Cement and Concret Research, 20, 795–802, 1990.
- BOUKIS, I.; MANIATIS, K.; BRIDGWATER, A.V. et al.; Flash pyrolysis of biomass in an air blown circulating fluidized bed reactor in BRIDGWATER, A.V. *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, Blackie, 1151–1164, 1994.
- BRIDGWATER, A.V.; PEACOCKE, G.V.C. *Fast pyrolysis processes for biomass*, Renew. Sust. Energy Rev. 4, 1–73, 2000.
- BRIDGWATER, A.V. *Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass*, Chem. Eng. J. 91, 87–102, 2003.
- CARDONA, B.T.; FUENTE, I.G. *Obtención de fases del cemento utilizando desechos agrícolas e industriales*, CIENCIA UANL, 5, 2, 190–196, 2002.
- CHIARAMONTI, D.; BONINI, M.; FRATINI, E. et al. *Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines-Part 1: emulsion production*, Biomass Bioenerg. 25, 1, 85–99, 2003.
- COLTHUP, N.B.; DALY, L.A.; WIBERLEY, S.E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 2^a ed., New York, Ed. Academic Press, 1975.
- COSTA, H.M.; VISCONDE, L.L.Y.; NUNES, R.C.R.; FURTADO, C.R.G. *Cinética de vulcanização de composições de borracha natural com incorporação de cinza de casca de arroz*, Polímeros, 13, 2, 102–106, 2003.
- DAFICO, D.A. *Método de Produção de Cinza de Casca de Arroz para Utilização em Concretos de alto Desempenho*
www.ucg.br/Institutos/nucleos/nupenge/pdf/Dario_Resumo.pdf, 25/02/04
- DELLA, V.P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. *Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica*, Química Nova, 24, 6, 778–782, 2001.
- DEMIRBAS, A. *Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass*, Energy Conver. Manage. 41, 633–646, 2000.
- DI BLASI, C. *Analysis of convection and secondary reaction effects within porous solid fuels undergoing pyrolysis*, Combust. Sci. Technol., 90, 315–340, 1992.

- DUBOIS, M.; GILLES, K.A.; HAMILTON, J.K. et al.; *Colorimetric method for determination of sugars and related substances*, Anal. Chem. Orlando, 28, 350–356, 1956.
- EATON, D.L. & KLAASSEN, C.D. *Principles of toxicology*. In: Caserett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons. KLAASSEN, C. D.; AMDUR, M.O.; DOULL, J. 5th ed., New York, Ed. Mc Graw Hill, 13–33, 1995.
- ELLIOTT, D.C.; BECKMAN, D.; BRIDGWATER, A.V. et al.; *Developments in Direct Thermochemical Liquefaction of Biomass: 1983-1990*, Energy & Fuels, 5, 399–410, 1991.
- FAO, Food and Agriculture Organization, The research progress of biomass pyrolysis processes, www.fao.org/docrep/T4470E/4470eOa.htm, acessado em 09/08/04.
- FARMACOPÉIA BRASILEIRA, 3^a ed., São Paulo, Ed. Organização Andrei Editora SA, p.895, 983–984, 985, 1976.
- FREITAS, J.C.C. *Estudo de materiais carbonosos obtidos por decomposição térmica de precursores orgânicos através de ressonância magnética nuclear de alta resolução em conjunção com outras técnicas experimentais*, Rio de Janeiro, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Tese doutorado, 173, 2000.
- FURLANI, P.R.; FERNANDES, F. *Hidroponia Vertical: nova opção para produção de morango no Brasil*, O Agrônomo, Campinas, 53, 2, 2001.
- GARCIA, L.H.; MURADIAN, A.A.; MURADIAN, L.B.A. *Comparação de metodologias para a determinação de umidade em geléia real.*, Química Nova, 25, 4, 676–679, 2002.
- GONZÁLEZ, J.F.; ENCINAR, J.M.; CANITO, J.L. et al.; *Pyrolysis of cherry stones: energy uses of the different fractions and kinetic study*, J. Anal. Appl. Pyr. 67, 165–190, 2003.
- GRAY, M.R.; COORCORAN, W.H.; & GAVALAS, G.R. *Pyrolysis of a wood derived material*, Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev. 24, 646, 1985.
- GUEDES, C.L.B.; DI MAURO, E.; MANGRICH, A.S. et. al. *Estudo da Fotodegradação de petróleo por meio de Ressonância Paramagnética Eletrônica*, VI Seminário de Química da Petrobrás, 145-154, Rio de Janeiro, 20 – 22 de setembro de 2000.

- HOFFMAN-CAMPO, C.B.; OLIVEIRA, E.B.; MOSCARDI, F. *Criação massal da lagarta da soja (Anticarsia gemmatalis)*, EMBRAPA, Londrina, PR, CNPSo. Doc. 10, 23, 1985.
- HOFFMANN, R.; JAHN, S. L.; BAVARESCO, M.; SARTORI, T.C. *Aproveitamento da cinza produzida na combustão da casca de arroz: estado de arte*, 1–14, <http://www.ufsm.br/cenergia/publica.htm> acessado em 17/12/2004.
- INGEMARSSON, A.; NILSSON, U.; NILSSON, M. et al.; *Slow pyrolysis of spruce and pine samples studied with GC/MS and GC/FTIR/FID*, Chemosphere, 36, 14, 2879–2889, 1998.
- JAMES, J.; RAO, M.S. *Reaction product of lime and silica from rice husk ash*, Cement and Concrete Res. 16, 67–73, 1986.
- KAMATH, S.R.; PROCTOR, A. *Sílica gel from rice hull ash: preparation and characterization*, Cereal Chem. 75, 484–487, 1998.
- KARAOSSMANO, F.; TETIK, E.; GÖLLÜ, E. *Biofuel production using slow pyrolysis of the straw and stalk of the rapeseed plant*, Fuel Proc. Tech. 59, 1, 1–12, 1999.
- KORENAGA, T.; LIU X.; HUANG, Z. *The influence of moisture content on polycyclic aromatic hydrocarbons emission during rice straw burning*, Chemosphere-Global Change Sci. 3, 1, 117–122, 2001.
- LÁSZLÓ, K.; JOSEPOVITS, K.; TOMBÁ CZ, E. *Analysis of Active Sites on Synthetic Carbon Surfaces by Various Methods*, Anal. Sci. 17, 1741–1744, 2001.
- LEE, T.S.; KWON, T.O.; PARK, K.H. *Influence of nitrogen and silicon on the yield and the lodging related traits of paddy rice*. Soil and Fertilizers, Wallingford, 32, 2, 15–23, 1990.
- LIBÓRIO, J. *Concreto com Sílica ativa da Casca de Arroz*
www.bsi.com.br/unilivre/centro/experiencias/experiencias/421.html, acessado em 20/08/04.
- LIN, F.S.; CHANG, T.S.; REI, M.H. *Rapid Pyrolysis of Rice Hull in Curie-Point Pyrolyzer*, Agr. Wastes, 18, 103–121, 1986.
- LIU, T.H.; CHANG, F.W.; LO, J.J. *Pyrolysis kinetics of acid-leached rice husk*, Ind. Eng. Chem. Res. 36, 3, 568–573, 1997.

- LITCHFIELD Jr.J.T.; WILCOXON, F. *A simplified method of evaluating dose-effect experiments*, J. Pharmacol. Exp. Ther. 96, 99–113, 1949.
- LOHMANN, T.W. Modelling of Reactions in Coal Pyrolysis, Institute of Applied Mathematics and Statistics, Munich University of Technology, Munchen, Germany, Ph.D. thesis, 2001.
- LUO, Z.; WANG, S.; LIAO, Y. et al.; *Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel*, Biomass Bioenerg. 26, 5, 455–462, 2004.
- LUTZ, H.; ROMEIRO, G.A.; DAMASCENO, R.N. et al.; *Low temperature conversion of some Brazilian municipal and industrial sludges*, Bioresource Technol. 74, 103–107, 2000.
- MAGGI, R.; DELMON, B. *Comparison between 'slow' and 'flash' pyrolysis oils from biomass*, Fuel, 73, 5, 671–677, 1994.
- MALIK, P.K. *Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid yellow 36*, Dyes and Pigments, 56, 239–249, 2003.
- MALUF, W.R.; CAMOLESI, A.A.; REIS, R.S. *O preparo da Casca de Arroz Carbonizada* www2.ufla.br/~wrmaluf/Wrmbth.htm, acessado em 27/11/02.
- MARTINS, M.C.M.; SOARES, E.T.; FIORENTINI, I. et al.; *Cinza de casca de arroz como fonte de silício para síntese de zeólita A*, Anais do 12^o Congresso Brasileiro de Catálise, 53–58, 16–19 de setembro de 2003.
- McALLISTER, R. PyNE Newsletter, Aston University, 04 september, 1997. In: BRIDGWATER, A.V.; PEACOCKE, G.V.C. *Fast pyrolysis processes for biomass*, Renew. Sust. Energy Rev. 4, 1–73, 2000.
- MEHTA, P.K. *Rice Husk Ash: A Unique Supplementary Cementing Material*, Adv. in Concrete Technol., Ottawa: Canmet, 407–431, 1992. In: PRUDÊNCIO, L.R.Jr.; SANTOS, S.; DAFICO, D.A. *Cinza de Casca de Arroz, Utilização de Resíduos na Construção Habitacional*, Coletânea Habitar, 4, 240–261, 2003.
- MISHARA, P.K.; NAYAK, B.B.; MOHANTY, B. *Synthesis of silicon carbide from rice husk in packed bed arc reactor*, J. Am. Ceram. Soc. 78, 9, 2381–2385, 1995.
- MITCHELL, J.; SMITH, D.M., *Aquametry: Application of Karl Fischer reagent to quantitative analysis involving water*, Intersci. 128, 1948.

- MORAIS, S.A.L. *Contribuição ao estudo químico e espectroscópico da lignina de madeira moída de Eucalyptus grandis: Isolamento, quantificação e análise estrutural*, Tese de doutorado, UFMG, Belo Horizonte, 1992.
- NBR7224/84 – MB348, *Cimento Portland e Outros Materiais em Pó, Determinação da Área Específica*, Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, 1984.
- NILSSON, M.; INGEMARSSON, A.; PEDERSEN, J.R.; OLSSON, J.O. *Slow pyrolysis of birch studied with GC/MS and GC/FTIR/FID*, Chemosphere, 38, 7, 1469–1479, 1999.
- PÉREZ, L.E.B.; MEDINA, M.P.; CORTÉZ, L.A.B. et al.; *Investigaciones conjuntas Cuba UNICAMP sobre pirólisis de materiales lignocelulósicos*. In Proceedings of the 3º Encontro de Energia no Meio Rural, Campinas, 2000.
http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022000000200024&lng=en&nrm=iso, acessado em 14/12/ 3003.
- PIFFER, L. *Análise Paramétrica de um Gaseificador de Resíduos de Madeira*
<http://ucsnews.ucs.br/ccet/deme/emsoares/inipes/gasequi.html> acessado em 3/01/05.
- PLIEGO, Y.; LEMUS, V.; CABRERA, P. *Aprovechamiento de la cascarilla de arroz para la obtención de cemento*, IMCYC, 25, 199, 13–16, 1987.
- RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K.C. *Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components*, Fuel, 75, 8, 987–997, 1996.
- REINOSO, F.R.; ROMERO, F.J.N. *Síntesis de SiC e Si₃N₄ a partir de cascarilla de arroz*, Anales de Química, 87, 1991.
- REY, L. *Dicionário de Termos Técnicos de Medicina e Saúde*, Ed. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 825, 1999.
- ROCHA, J.D.; OLIVARES, G.E.; MESA, P.J.M. et al.; *The demonstration fast pyrolysis plant to biomass conversion in Brazil*. In: Proceedings of the VII World Renew Energy Congress, junho/julho 2002, Colônia Alemanha, CD ROM, 5 páginas. ISBN 008 0440 797.
- ROCHA, J.D.; PÉREZ, J.M.M.; CORTEZ, L.A.B. *Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa*, curso internacional “Energia na Indústria de Açúcar e Álcool” UNIFEI, Itajubá, 12-16 de julho de 2004.

- ROMERO, F.J.N.; REINOSO, F.R. *Synthesis of SiC from rice husks catalysed by iron, cobalt or nickel*, J. Mater. Sci. 779-863, 1996.
- ROY, C.; MORI, D.; DUBÉ, F. *The biomass Pyrocycling™ process*. In: Proc. Int. Conf. Gasification and Pyrolysis of Biomass, Stuttgart, 9–11 April 1997, Germany. KALTSCHMITT, M.; BRIDGWATER, A.V. CPL Press, Newbury, UK, 307–315, 1997a.
- SALIBA, E.O.S.; RODRIGUEZ, N.M.; MORAIS, S.A.L. *Ligninas-Métodos de Obtenção e Caracterização Química*, Ciência Rural, 3, 5, Santa Maria, setembro/outubro 2001.
- SANTOS, S. *A utilização de cinzas de casca de arroz residual em argamassas e concretos*, Dissertação de mestrado, UFSC, Florianópolis, SC, 1997.
- SCHNIEWIND, A.P. *Thermal Properties*, Encyclopedia of Wood & Wood-Based materials, 1st ed, Elmsford, NY, Ed. Concise, 271–273, 1989.
- SENSÖZ, S. *Slow pyrolysis of wood barks from Pinus brutia Ten. and product compositions*, Bioresource Technol. 89, 307–311, 2003.
- SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 5^a ed, RJ, Ed. Guanabara koogan, 85, 1994.
- SINGH, S.K.; MOHANTY, B.C.; BASU, S. *Synthesis of SiC from rice husk in a plasma reactor*, Bull. Mater. Sci. 25, 6, 561–563, 2002.
- SNYDER, G.H.; JONES, D.B.; GASCHO, G.J. *Silicon fertilization of rice on Everglades Histosols*, Soil Sci. Soc. Am. J. Madison, 50, 1259–1263, 1986.
- SOARES, A.G. *Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Tese de doutorado, 2001.
- SOLTES, E.J.; ELDER, T.J. *Pyrolysis, Organic from Biomass*, CRC Press, Boca Ratón, Florida, 63, 1983.
- SOUZA, M.F. *Casca de arroz: de rejeito industrial a geradora de sílica*. <http://www.comciencia.br/noticias/27set02/arroz.htm>, acessado em 27/11/02.
- STEGER, M.Th.; MEIßNER, W.; *Drying and Low Temperature Conversion-A process Combination to treat Sewage Sludge obtained from Oil Refineries*, Water Sci. Technol. 34, 10, 133–139, 1996.
- SWARUP, A. *Transformation and availability of iron and manganese in submerged sodic soils in relation yield and nutrition of rice*, Fert. News, 34, 21–23, 1989.

- TARLEY, C.R.T.; ARRUDA, M.A.Z. *Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterization and application for removal of metals from aqueous effluents*, Chemosphere, 54, 987–995, 2004.
- TENG, H.; LIN, Y.C.; HSU, L.Y. *Production of Activated Carbons from Pyrolysis of Waste Tyres Impregnated with Potassium Hydroxide*, J. Air Waste Manage. Assoc. 50, 1940–1946, 2000.
- THAMBUROJ, R. *Fast pyrolysis of biomass for green power generation*, In: The First World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Ind. Canadá 2000.
- TORIKAI, K.; YOSHIDA, S.; TAKAHASHI, H. *Effects of temperature, atmosphere and pH on the generation of smoke compounds during tobacco pyrolysis*, Food and Chem. Toxicology, 42, 1409–1417, 2004.
- VALE, A.T.; BRASIL, M.A.M.; CARVALHO, C.M.; VEIGA, R.A.A. *Produção de Energia do Fuste de Eucalyptus grandis Hill Ex-Maiden e Acácia mangium Willd em Diferentes Níveis de Adubação*, Cerne, 6, 83–88, 2000.
- VIGOUROUX, R.Z. *Pyrolysis of Biomass: Rapid Pyrolysis at High Temperature; Slow Pyrolysis for Active Carbon Preparation*, Royal Inst. of Technol. Stockholm, Dissertation, 2001.
- VILLAR, L. *Mistura de casca de arroz substitui xaxim e reduz custos em 40%*, Diário do Comércio & Indústria, SEBRAE, SC, 31/07/03.
- WEAST, R.C.; *Handbook of Chemistry and physics*, Chem. Rubber Publish. Comp, Cleveland, Ohio, USA, D-233, 52nd, 1972.
- WEIDLEIN, J.; MÜLLER, U.; DEHNICKE, K.; VARLAG, G.T. *Schwingungsspektroskopie, eine Einführung*, Stuttgart, 1998.
- WILLIAMS, P.T.; BESLER, S.; TAYLOR, D.T. *The pyrolysis of scrap automotive tyres*, Fuel, 69, 1474–1482, 1990.
- WILLIAMS P.T.; HORNE, P.A. *Characterisation of oils from the fluidized bed pyrolysis of biomass with zeolite catalyst upgrading*, Biomass and Bioenerg. 7, 36, 223, 1994.
- WILLIAMS, P.T.; NUGRANAD, N. *Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks*, Energy, 25, 493–513, 2000.
- WU, C.H.; CHING, C.Y.; TSENG, C.H.; LIN, J.P. *Pyrolysis product distribution of waste newspaper in MSW*, J. Anal. Appl. Pyr. 67, 41–53, 2003.

- [on line] www.agirazul.com.br/nat/bio/biomassa.htm, acessado em 20/08/04.
- [on line] www.agr.unicamp.br/biokreto/index.html, acessado em 22/09/02.
- [on line] www.biomatic.com, acessado em 12/12/04.
- [on line] www.canalkids.com.br/central/arquivo/alimentação_cimento.htm, acessado em 23/09/02.
- [on line] www.dbio.uevora.pt/biological-novo/moleculas_da_vida.htm acessado em 31/12/04.
- [on line] www.energynews.efei.br/anterior/EEN-010706.htm, acessado em 20/08/04.
- [on line] www.energy.psu.edu/factsheets/Activated%20Carbon%20Facilities.pdf acessado em 23/01/04.
- [on line] www.engenovo.com.br/pt/artigostecnicos/fer.pdf acessado em 15/03/05.
- [on line] www.fibersource.com/f-tutor/cellulose.htm, acessado em 24/12/04.
- [on line] www.koblitz.com.br/clipping/koblitz/regiao_sul.html acessado em 27/11/02.
- [on line] www.irga.rs.gov.br/ acessado em 22/08/04.
- [on line] www.nest.efei.br, acessado em 08/09/03.
- [on line] www.pyrolysis2004.org, acessado em 17/09/04.
- [on line] www.quimibras.com.br acessado em 10/09/03.
- [on line] www2.ufla.br/~wrmaluf/Wrmbth.htm acessado em 27/11/02.
- [on line] www.uio.no/~kpl/zeo-lib/iza-synt/R1-LTA-LindeA.html acessado em 14/10/04.
- YANG, H.S.; KIM, H.J.; SON, J. et al.; *Rice-husk flour filled polypropylene composites; mechanical and morphological study*, Compos. Struct. 63, 305–312, 2004.
- YORGUN, S.; SENSÖZ, S.; KOÇKAR, Ö.M. *Characterization of the pyrolysis oil produced in the slow pyrolysis of sunflower-extracted bagasse*, Biomass Bioenerg. 20, 141–148, 2001.
- ZANZI, R. *Pyrolysis of Biomass*, Royal Institute of Technology, Depart. Chem. Eng. Technol. Stockholm, 52, Dissertation, 2001.

ANEXO A. PUBLICAÇÕES E APRESENTAÇÕES RESULTANTES DESTE TRABALHO

9.1. Comunicações orais

- 9.1.1. 1º Simpósio Brasil-Alemanha em Ciência e Tecnologias Para o Desenvolvimento Sustentável
BIO-OIL PRODUCTION BY THERMAL CONVERSION OF RICE PEELS
16 a 19 de julho de 2003
Tübingen, Alemanha
Apresentador Prof. Dr. Ayrton F. Martins.
- 9.1.2. Conversão Térmica de Casca de Arroz e Serragem de Eucalipto: Produção de Bioóleo e Resíduo Carbonoso
12º Encontro Nacional de Química Analítica
14 a 17 de outubro de 2003
Universidade Federal do Maranhão, São Luís, MA
Apresentador Prof. Dr. Ayrton F. Martins.
- 9.1.3. Pirólise da Casca de Arroz
Palestra para a Direção da Arrozeira Sepeense
14 de abril de 2004
São Sepé, RS
Apresentador Prof. Dr. Ayrton F. Martins.
- 9.1.4. Bio-oil production by thermal conversion of rice peels
27ª Reunião Anual da SBQ e XXVI Congresso Latinoamericano de Química
30 de maio a 02 de junho de 2004
Salvador, BA
Apresentador Prof. Dr. Ayrton F. Martins.

- 9.1.5. Pirólise da Casca de Arroz à baixa Temperatura
Universidade Regional Integrada – URI, Frederico Westfalen
18 de junho de 2004
Frederico Westfalen, RS
Apresentador Prof. Dr. Ayrton F. Martins.
- 9.1.6. Pirólise da Casca de Arroz
V Jornada Institucional da Área de Ciências Naturais e Tecnológicas
18 a 20 de agosto de 2004
Centro Universitário Franciscano-UNIFRA
Santa Maria, RS
Apresentador Prof. Dr. Ayrton F. Martins.
- 9.1.7. Conversão Térmica de Resíduos Agroflorestais à baixa Temperatura
UNIJUÍ
24 de setembro de 2004
Ijuí, RS
Apresentador Prof. Dr. Ayrton F. Martins.
- 9.1.8. Conversão pirolítica da casca de arroz: produção de bioóleo e carvão adsorvente.
Semana da Química
17 de julho de 2005
Centro de Eventos da URISAN
Santo Ângelo, RS
Apresentador Prof. Dr. Ayrton F. Martins.

9.2. Apresentações na forma de pôster

- 9.2.1. Conversão Térmica de Casca de Arroz e Serragem de Eucalipto: Produção de Bioóleo e Resíduo Carbonoso
12º Encontro Nacional de Química Analítica
14 a 17 de outubro de 2003
Universidade Federal do Maranhão, São Luis, MA
Apresentador Prof. Dr. Ayrton F. Martins.

- 9.2.2. Estudos Preliminares sobre a Composição dos Produtos da Conversão Térmica de Casca de Arroz e Serragem de Eucalipto
12º Encontro Nacional de Química Analítica
14 a 17 de outubro de 2003
Universidade Federal do Maranhão, São Luís, MA
Apresentadora Profª Drª Elina B. Caramão.
- 9.2.3. Produção de Bioóleo e Resíduo Carbonoso por Conversão Térmica de Casca de Arroz
26ª Reunião Anual da SBQ
26 a 29 de maio de 2003
Poços de Caldas, MG
Apresentadores André de L. Cardoso e Juraci Diniz.
- 9.2.4. Pyrolysis of biomass residues: converting problem into solution
2nd International Symposium on Residue Management in Universities
November 3 - 5th, 2004
Universidade Federal de Santa Maria, RS
Apresentadores André de L. Cardoso e Juraci Diniz.
- 9.2.5. Capacidade de Adsorção de Carvão Residual da Pirólise de biomassa
27ª Reunião Anual da SBQ e XXVI Congresso Latinoamericano de Química
30 de maio a 02 de junho de 2004
Salvador, BA
Apresentadora Juraci Diniz.
- 9.2.6. Poder Calorífico de Bioóleos e Carvão Residual da Pirólise de Biomassa
27ª Reunião Anual da SBQ e XXVI Congresso Latinoamericano de Química
30 de maio a 02 de junho de 2004
Salvador, BA
Apresentadora Juraci Diniz.
- 9.2.7. Pirólise de resíduo de biomassa: convertendo problema em solução
3º Salão e Fórum de Inovação Tecnológica, BRASILTEC 2004
Amostras de subprodutos
17 a 20 de novembro de 2004

Anhembi, SP

Apresentadora Juraci Diniz.

- 9.2.8. Acute toxicity of oily products from pyrolysis of rice husk, peach pit, and eucalyptus sawdust.

XXXIV Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Bioquímica e Biologia Molecular

02 a 05 de julho de 2005

Águas de Lindóia, SP

Apresentadora Prof^a Dr^a Tatiana Emanuelli.

- 9.2.9. Efeito de Frações Obtidas da Casca de Arroz sobre Desenvolvimento e Proteases Digestivas da Larva de *Anticarsia gemmatalis*

Aceito para ser apresentado na XX Reunião Anual da Federação de Sociedades de Biologia Experimental

24 a 27 de agosto de 2005

Águas de Lindóia, SP

Apresentadora Tania Maria Bueno.

- 9.2.10. Pyrolysis of Rice Husks, Eucalyptus Sawdust and Peach Stones for the Production of Carbon-like Adsorbent

Aceito para ser apresentado no II Simpósio Brasil-Alemanha: O uso racional da ciência e da tecnologia para o desenvolvimento sustentável

12 a 15 de setembro de 1995

UFSM e UNISC, RS, Brasil

Apresentadores João A. Stahl, André de L. Cardoso e Juraci Diniz.

9.3. Publicações

9.3.1. Anais da 26^a reunião anual da SBQ (2003).

9.3.2. Anais da 27^a reunião anual da SBQ (2004).

- 9.3.3. Artigo: “Poder Calorífico da Casca de Arroz, Caroço de Pêssego, Serragem de Eucalipto e de seus Produtos de Pirólise”, Autores: Ayrton F. Martins, Juraci Diniz, André de L. Cardoso, João A. Stahl e Marcos A. Villetti, *Ciência e Natura*, UFSM, 26, 2, dezembro de 2004.
- 9.3.4. Artigo submetido à publicação: “Low Temperature Conversion of Rice Husks, Eucalyptus Sawdust and Peach Stones for the Production of Carbon-like Adsorbent”, Autors; Ayrton F. Martins, André de L. Cardoso, João A. Stahl and Juraci Diniz, *Bioresourse Thecnology*, 02/06/05.

ANEXO B. EVENTOS IMPORTANTES SOBRE PIRÓLISE

No período de 5 a 10 de abril de 1987, a Sociedade Americana de Química realizou um Simpósio em Denver, com o título “Produção, Análise e Qualidade de Bioóleo obtido por Pirólise de Biomassa”. Os trabalhos apresentados constam na Divisão de Combustíveis Químicos (Sociedade Americana de Química, Washington, DC, 1987) v. 32, n. 2. Entre os trabalhos apresentados constam: “Um Estudo sobre os Produtos de Pirólise de Biomassa à baixa Temperatura”, 250 °C (p. 36 – 43); “Efeito da Umidade e do Tamanho das Partículas na Pirólise” (p. 44 – 50) “Reações Químicas Secundárias na Pirólise” (p. 51 – 58); “Produtos da Pirólise de Esgoto Municipal” (p. 82 – 89); “Co-liquefação da Lignina e do Carvão” (p. 117 – 128); “Reações Pirolíticas em Solventes Supercríticos” (p. 129 – 132 e 133 – 142) [Elliott, Beckman, Bridgwater, Diebold, Gevert & Solantausta, 1991].

Em maio de 2004, ocorreu, na Espanha, o 16th Simpósio Internacional de Pirólise Analítica e Aplicada, que versou sobre:

Mecanismos e cinética de pirólise; Instrumentação de pirólise e métodos analíticos; Meio ambiente, pirólise e emissões; Caracterização de polímeros e degradação térmica; Biomassa, carvão e produtos de pirólise; Pirólise catalítica; Pirólise em processos industriais; Aplicação da pirólise na geociência, na biologia, na medicina forense e na arte.

O 17th Simpósio Internacional sobre Pirólise será em 2006, na Hungria [www.pyrolysis2004.org].

ANEXO C. UTILIZAÇÃO DA CASCA DE ARROZ E DE SEUS DERIVADOS SÓLIDOS: RESÍDUO CARBONOSO E SÍLICA

Transformar a casca de arroz em produtos que encontrem aplicação em vários setores significa agregar-lhe valor econômico, gerando receita adicional para produtores rurais e empresas de beneficiamento de arroz. Isto também significa estar de acordo com a tendência de reaproveitamento de resíduos, o que se constitui, hoje, numa necessidade nos mais diversos segmentos da sociedade [Furlani & Fernandes, 2001].

Casca de arroz pode ser utilizada na confecção de um tipo especial de concreto, o Biokreto [Beraldo, www.inventabrasil.hpg.ig.com.br/biokreto.htm; www.agr.unicamp.br/biokreto/index.html]; na remoção de metais pesados presentes em efluentes de laboratório como Cd(II) e Pb(II) [Tarley & Arruda, 2004]; para reforçar estruturas de polímeros termoplásticos como polipropileno (PP) [Yang, Kim, Son, Park, Lee & Hwang, 2004]; para gerar energia elétrica e sílica [Assureira, www.itdg.org/html/energy/docs48/bp48_pp35.36.pdf; Jornal Correio do Povo, 21/07/04; www.agirazul.com.br/nat/bio/biomassa.htm; www.koblitz.com.br/clipping/koblitz/regiao_sul.html]; para obtenção de diferentes tipos de silicatos; na indústria de extração de ouro; na geração de sílica pura; como carga em compostos de borracha natural; na produção de mulita como suporte em catalisadores de níquel e na produção de zeólitas do tipo ZSM-5, mordenita, ZSM-48 e NaX [Hoffmann, Jahn, Bavaresco & Sartori, www.ufsm], como fonte de silício para síntese de zeólita com estrutura LTA (Linde Type A), classificada como zeólita A [Martins, Soares, Fiorentini, Hoffmann, Portugal & Jahn, 2003; www.uio.no/~kpl/zeo-lib/iza-synt/R1-LTA-LindeA.htm].

O resíduo sílico-carbonoso obtido na carbonização da casca de arroz pode ser utilizado em hidroponia vertical de morangueiro [Furlani & Fernandes, 2001]; para substituir o xaxim utilizado como enchimento em vasos de plantas e flores [Villar, 2003]; no enraizamento de plantas [Maluf, Camolesi & Reis, www2.ufla]; como precursor de carvão ativo.

A sílica obtida da casca de arroz, pode ser usada na confecção de cimento, aumentando a resistência mecânica do mesmo e retardando sua deterioração, pela

menor porosidade [Cardona & Fuente, 2002; Dafico, www.ucg.br/Institutos/nucleos/nupenge/pdf/Dario_Resumo.pdf; Mishara, Nayak & Mohanty, 1995; www.canalkids.com.br/central/arquivo/alimentação_cimento.htm]. A resistência do concreto composto com 10 a 20% de sílica de casca de arroz é da ordem de 600 a 1.200 kg cm⁻², enquanto a média brasileira é de 200 a 250 kg cm⁻² [Dafico, www.ucg.br/Institutos/nucleos/nupenge/pdf/Dario_Resumo.pdf; Libório, www.bsi.com.br/unilivre/centro/experiências/experiencias/421.html]. Sílica, obtida da casca de arroz pode ser utilizada na síntese de materiais cerâmicos e cimento [James & Rao, 1986; Mishara, Nayak & Mohanty, 1995; Pliego, Lemus & Cabrera, 1987; Reinoso & Romero, 1991; Romero & Reinoso, 1996]; filtros, isolantes [www.energynews.efei.br/anterior/EEN-010706.htm, 20/08/04]; materiais pozolânicos [Mehta, 1992]; para fabricação de tijolos refratários [Della, Kühn & Hotza, 2001]; como importante matéria prima para as indústrias eletrônicas (semicondutores e isolantes), de cerâmica, na produção de cimento e de vidro [Souza, www.comciencia.br/noticias/27set02/arroz.htm]; na composição de borracha natural vulcanizada [Costa, Visconde, Nunes & Furtado, 2003]; para gerar SiC, importante material cerâmico [Singh, Mohanty & Basu, 2002].