

## CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DO BIO-ÓLEO OBTIDO E AVALIAÇÃO DA PIRÓLISE DE CASCA DE ARROZ EM PLANTA PILOTO SIVOMO-250

LUCAS ALDRIGUI SILVEIRA<sup>1</sup>; DANIELE MARTIN SAMPAIO<sup>2</sup>; PAULINE  
KLASEN OLIVEIRA<sup>2</sup>; PEDRO JOSÉ SANCHES FILHO<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Instituto Federal Sul-rio-grandense – lucas.aldrigui@gmail.com*

<sup>2</sup>*Instituto Federal Sul-rio-grandense – dmsampaio@live.com*

<sup>2</sup>*Instituto Federal Sul-rio-grandense – oliveira.pauline@hotmail.com*

<sup>3</sup>*Instituto Federal Sul-rio-grandense – pjsans@ibest.com.br*

### 1. INTRODUÇÃO

A casca de arroz (CA) está entre os resíduos mais gerados mundialmente, representando cerca de 20% das 600 milhões de toneladas produzidas anualmente. A utilização desta casca como matéria prima para a produção de bio-óleo (BO) contorna os problemas causados ao ecossistema pelo descarte incorreto deste resíduo. (SANCHES FILHO *et al.*, 2017.; KANAUJIA *et al.*, 2014)

A CA é rica em biomassa, um material considerado ambientalmente amigável, composto de celulose, hemicelulose e lignina. (KANAUJIA *et al.*, 2014). Dentre as técnicas termoquímicas de conversão desta biomassa, a que melhor se apresenta é a pirólise rápida, principalmente por suas vantagens logísticas e econômicas. (SANCHES FILHO *et al.*, 2017)

Através do processo de pirolise rápida, que consiste na degradação térmica sobre atmosfera inerte, a biomassa pode ser convertida em bio-óleo (obtendo como coprodutos carvão e gás). O BO é uma mistura complexa de uma grande variedade de compostos, sendo a maioria oxigenados, distribuídos principalmente entre, mas não limitados a: fenóis, cetonas, aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos. (BETEMPS *et al.*, 2017). A composição geral do BO depende do processo de pirolise utilizado e também da biomassa empregada no processo. (SCHNEIDER *et al.*, 2014)

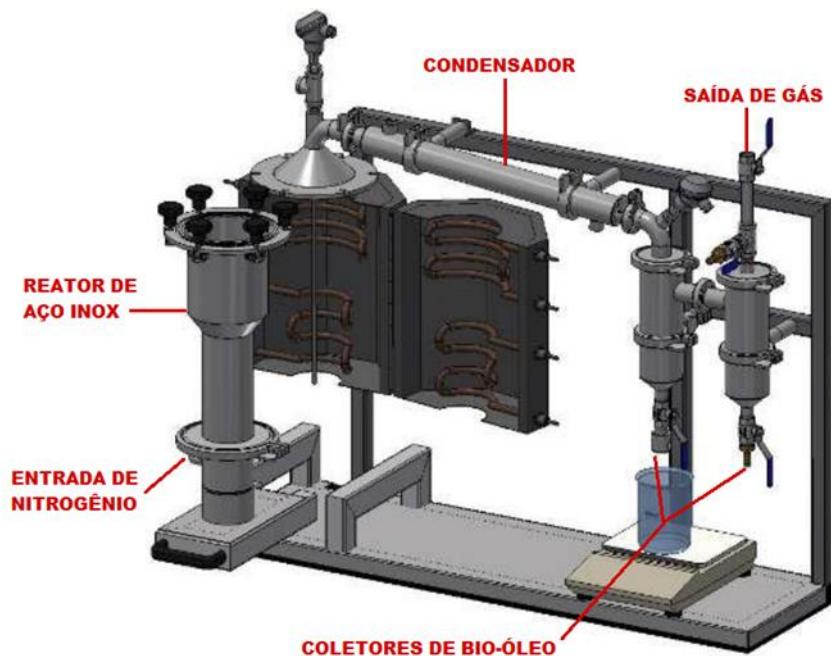
Buscando uma aplicação para este produto, torna-se necessária a caracterização dos compostos presentes no BO. (SANCHES FILHO *et al.*, 2017). Em virtude da grande presença de compostos orgânicos, a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas se apresenta como a técnica mais indicada para análise de BO. (BETEMPS *et al.*, 2017)

O objetivo deste trabalho é caracterizar os principais compostos presentes no BO obtido por pirolise rápida da casca de arroz realizada em reator de aço inox a duas temperaturas, bem como avaliar os rendimentos das pirólises.

### 2. METODOLOGIA

A pirólise para a obtenção do bio-óleo foi realizada em reator de leito fixo sob atmosfera inerte (nitrogênio). O processo de pirólise foi realizado em escala semi-industrial no Sistema de Volatização de Materiais Orgânicos – SIVOMO 250 (**Figura 1**), apresentando uma taxa constante de aquecimento na faixa de 20°C/min.

O sistema contém ainda um medidor de vazão de nitrogênio, quatro termopares para determinar a temperatura interna do reator, um condensador, um medidor de pressão e saída de gases.



**Figura 1-** Esquema simplificado do SIVOMO 250

Duas pirólises foram realizadas, uma a 500 e outra a 700 °C. Inicialmente, 200 g de CA pré-moída foram colocados no reator de inox. O sistema foi então aquecido da temperatura ambiente até a temperatura a ser utilizada, mantendo o fluxo de nitrogênio a uma vazão de 35 mL·min<sup>-1</sup>. O condensador foi mantido resfriado a uma temperatura abaixo de 10 °C, para que os gases fossem condensados e o bio-óleo fosse liberado. Ao atingir a temperatura desejada, foram cronometrados 10 minutos.

O líquido (BO) obtido foi coletado em um frasco e em seguida transferido para um funil de decantação para separação das fases orgânica (FO) e aquosa (FA) por extração líquido-líquido, através da adição de 25 mL de diclorometano por três vezes. Apenas a FO foi utilizada neste estudo.

Uma massa de 0,2 g da FO foi diluída a 10 mL com DCM, desta solução uma alíquota de 500 µL foi derivatizada utilizando o derivatizante MSTFA (N-metil-N-(trimetilsilil)trifluoracetamida). A amostra derivatizada foi analisada por cromatografia gasosa monodimensional com detector de espectrometria de massas do tipo quadrupolar (GC/qMS) em equipamento da marca Shimadzu, modelo QP2010 - Ultra. A identificação dos compostos foi realizada por associação de seu tempo de retenção e seu espectro de massa com a biblioteca do aparelho. Os compostos foram tentativamente identificados quanto à similaridade entre o espectro da amostra e o da biblioteca considerando similaridades superiores a 80%.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A **Tabela 1** apresenta os rendimentos da pirolise em relação à massa de casca utilizada no processo, para as duas temperaturas. Os resultados não apresentam diferenças significativas para as duas temperaturas. Os rendimentos de BO estão de acordo com os encontrados por BETEMPS *et al.* (2017) para a mesma amostra (CA), as mesmas temperaturas e em reator de mesmo tipo (leito fixo, aço inox). Estudos de pirolise de CA, como realizados por SANCHES FILHO *et al.* (2017) e HSU *et al.* (2015), apresentam rendimentos para o carvão entre 30-40%, valores abaixo dos encontrados. Este valor mais elevado pode indicar

queima incompleta da biomassa durante a pirolise, obtendo-se mais carvão ao final do processo.

Tabela 1 - Rendimentos em relação à casca (média em%  $\pm$  CV)

	Bio-óleo	Carvão	Gas	FO	FA
500	30,9 $\pm$ 9,9%	56,4 $\pm$ 5,4%	12,7 $\pm$ 0,3%	4,4 $\pm$ 8,3%	26,5 $\pm$ 4,4%
700	41,3 $\pm$ 8,2%	50,3 $\pm$ 0,9%	8,4 $\pm$ 8,2%	9,1 $\pm$ 6,1%	24,1 $\pm$ 7,4%

Os rendimentos das frações em relação ao bio-óleo foram de 14,2  $\pm$  3,9% FO e 86,0  $\pm$  3,6% para pirólise a 500, e 22,1  $\pm$  5,7%FO e 77,9  $\pm$  7,1% FA para 700, o que indica que a grande maioria dos compostos do BO esta presente na fração aquosa, que não está presente neste estudo.

Através da analise por GC/qMS, considerando uma área relativa maior que 0,2%, foram tentativamente identificados 33 compostos para o BO obtido a 500°C e 30 para 700°C. A **Figura 2** apresenta os cromatogramas dos bio-óleos obtidos nas duas temperaturas. Sobrepondo estes dois cromatogramas, é possível notar que ambos têm aspecto semelhante, indicando uma composição qualitativa semelhante. Na figura estão indicados os picos de cinco compostos que são majoritários nos dois BOs, sendo todos estes compostos fenólicos. Além destes, outros majoritários foram encontrados em apenas um dos BOs: 4-metilfenol e levoglucosano a 500, 2-metoxifenol e ácido hexa-2,4-dienóico a 700.

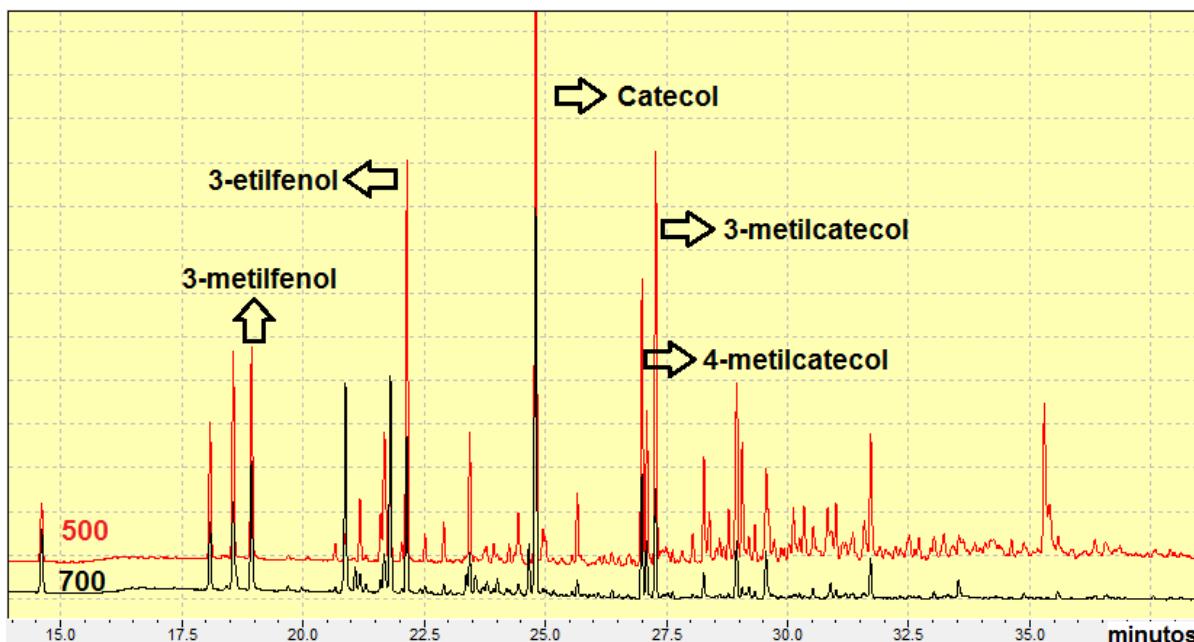


Figura 2 – Sobreposição dos cromatogramas obtidos nas duas temperaturas

A presença de levoglucosano em BO é um indicativo de pirólise incompleta (BAI *et al.*, 2013), o que está de acordo com os valores mais baixos de rendimento bem e porcentagem de FO no BO obtido a 500°C.

#### 4. CONCLUSÕES

O processo de pirolise no SIVOMO necessita de estudos e experiments posteriores para otimizar a obtenção de bio-óleo e diminuir a queima incompleta da biomassa.

A fração orgânica do BO obtida no processo é composto em sua maioria por compostos fenólicos. Entretanto é necessário desenvolver um método para analisar a fase aquosa, que compõe a maior parte do BO, e obter uma caracterização completa deste produto.

### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SANCHES FILHO, P. J. *et al.* Application of the SARA method for determination of hydrocarbons by GC/qMS in bio-oil obtained by fast pyrolysis of rice husk. **Microchemical Journal**. V. 135 p. 226-238, 2017

KANAUJIA, P.K *et al.* Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 55–74, 2014

BETEMPS, G. R. *et al.* Chromatographic characterization of bio-oil generated from rapid pyrolysis of rice husk in stainless steel reactor. **Microchemical Journal** v. 134 p. 218-223, 2017

SCHENEIDER, J.K. *et al.* Comprehensive two dimensional gas chromatography with fast-quadrupole mass spectrometry detector analysis of polar compounds extracted from the bio-oil from the pyrolysis of sawdust, **Journal of Chromatographic A**, v. 1356, p. 236–240, 2014

HSU, C.; HUANG, A.; KUO, H., Analysis of the Rice Husk Pyrolysis Products from a Fluidized Bed Reactor, **Procedia Engineering**, v. 102, p. 1183–1186, 2015.

BAI, X. *et al.* Role of levoglucosan physiochemistry in cellulose pyrolysis, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 99, p. 58–65, 2013