

OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO, CINZA E GASES A PARTIR DA PIRÓLISE RÁPIDA DE CASCA DE ARROZ

SUELEN RODRIGUES ALMEIDA¹; BRUNO MÜLLER VIEIRA¹; CAROLINA ELICKER¹; PEDRO SOJÉ SANCHES FILHO²; SÉRGIO DA SILVA CAVA¹

¹Universidade Federal de Pelotas, CDTec, Pelotas, RS, Brasil – suelen.rs@hotmail.com; bruno.prppg@hotmail.com; carolinaelicker@yahoo.com.br; sergiocava@gmail.com

⁴Instituto Federal Sul Rio-grandense, GPCA, Pelotas, RS, Brasil – pjsans@ibest.com.br

1. INTRODUÇÃO

A produção nacional de arroz, alcançada na safra 2012/2013, foi de 12 milhões de toneladas, cerca de 2 milhões de toneladas de casca e 400 mil toneladas de cinza, sendo que somente no estado do Rio Grande do Sul, a produção foi estimada em 8.026,2 mil toneladas, totalizando, aproximadamente, 67% da produção nacional (IRGA, 2014). Após o beneficiamento do arroz, a casca representa o maior volume entre os subprodutos, chegando, em média, a 23% do peso final conforme reportado por TSAI, et. al. (2007).

Sgundo Cortez e Lora (2006) o descarte da casca de arroz é um sério problema ambiental devido às suas propriedades (difícil decomposição), sua constituição (altamente fenólica) e à enorme quantidade deste material gerada anualmente.

Existem vários processos químicos de degradação da biomassa. Nos últimos anos tem-se dado uma atenção mais relevante para o processo de Pirólise, um processo físico-químico no qual a biomassa é aquecida a temperaturas em torno de 700 °C na presença de N₂ que tem a função de gás de arraste. Na seqüência ocorre a condensação, dando lugar à formação de um resíduo sólido rico em carbono e sílica, e de uma fração volátil composta de gases e vapores orgânicos condensáveis (bio-óleo) MORAES, et. al., (2012).

O bio-óleo da casca de arroz (CA) é uma mistura complexa de compostos orgânicos de coloração marrom escura, altamente oxigenada, com cheiro de fumaça característico (INGRAM, et. al. 2008). A fração sólida da Pirólise a cinza da casca de arroz (CCA) tem sido bastante pesquisada nos últimos 20 anos, principalmente nos países asiáticos, onde se têm empregado a CCA amorfa no cimento ou concreto tendo como característica uma elevada atividade pozolânica (JON, et. al. 2014).

O objetivo geral deste trabalho foi construir um forno e reator para a técnica de Pirólise, caracterizando o bio-óleo produzido pela técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS), e direcionando a CCA para diferentes aplicabilidades.

2. METODOLOGIA

Construiu-se um forno tubular e um reator de leito fixo adaptado com um condensador para a técnica de Pirólise conforme figura 1, após realizou-se um planejamento experimental de 2³ onde se avaliavam os seguintes parâmetros: quantidade de amostra; granulometria; e fluxo de gás N₂, para uma primeira etapa. Na segunda etapa verificava-se a taxa de aquecimento; três temperaturas diferentes e o tempo final de permanência da biomassa dentro do reator, sendo

que estes dados basearam-se na escolha do parâmetro com maior rendimento em bio-óleo.

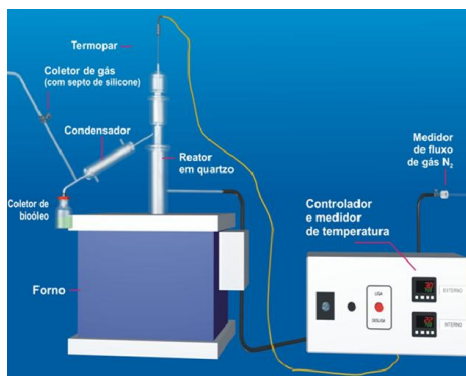


Figura 1: Esquema completo do forno e reator de Pirólise

No fluxograma da figura 2 apresentam as demais metodologias utilizadas no trabalho como: Análise Termogravimétrica (TGA) da casca de arroz, Análise por (GC/MS).

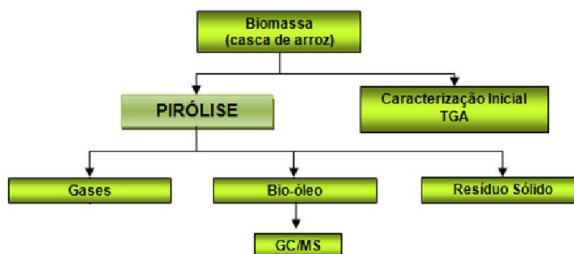


Figura 2: Organograma geral das análises realizadas para caracterização dos produtos obtidos da Pirólise

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No termograma (TGA) apresentado na Figura 3, pode se observar a perda de massa relativa à degradação térmica da casca de arroz (curva em verde) e a derivada desta (curva em azul). A perda de massa inicial em torno de 100°C se deve à evaporação de água e a segunda perda de massa entre 150 e 500°C é devido à degradação de celulose, hemicelulose e lignina. Com isso, a queima total da biomassa pode ser efetuada em temperaturas inferiores a 700°C.

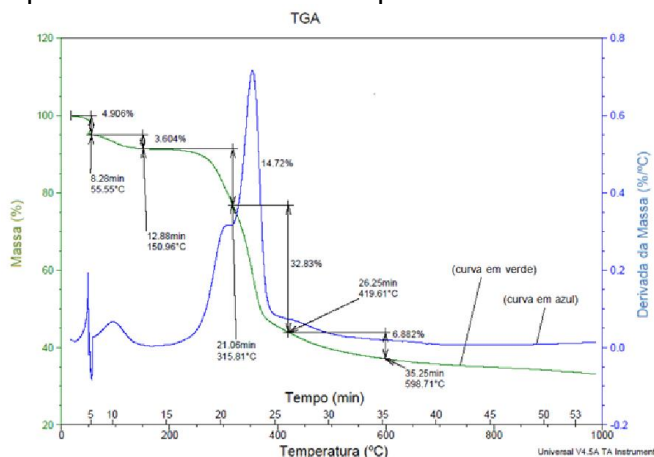


Figura 3. Curva termogravimétrica da casca de arroz com as regiões de perda de massa registradas.

Na tabela 1 abaixo se apresenta os melhores rendimentos obtidos em bio-óleo para as Variáveis usadas no planejamento 2³ da técnica de Pirólise.

| Etapa 1 | Massa (g) | Fluxo de N2 (L.min ⁻¹) | Granulometria | |
|----------------|------------------------------|------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|
| | 7 | (1 mL.min⁻¹) | (fina) | |
| Experimento 5 | Massa final de bio-óleo (g) | Rendimento em bio-óleo (m/m %) | Massa final de carvão (g) | Rendimento em resíduo sólido (m/m %) |
| | 1,9551 | 28,00 | 2,4464 | 34,94 |
| Etapa 2 | Taxa de aquecimento (°C/min) | Temperatura (°C) | Tempo final (min) | |
| | 100 | 700 | 5 | |
| Experimento 11 | Massa final de bio-óleo (g) | Rendimento em bio-óleo (m/m %) | Massa final de carvão (g) | Rendimento em resíduo sólido (m/m %) |
| | 1,9139 | 27,34 | 2,3541 | 33,63 |

Tabela 1. Rendimentos obtidos em bio-óleo para a etapa 1 e etapa 2 da técnica de Pirólise

Os picos majoritários estão resumidamente apresentados na figura 5 que correspondem: ao furfural (pico 4) e ao guaiacol (picos 16 e 22), além dos compostos: fenol (pico 12), dimetil resorcinol (pico 20), vanilinas (pico 27), e eugenol (pico 30).

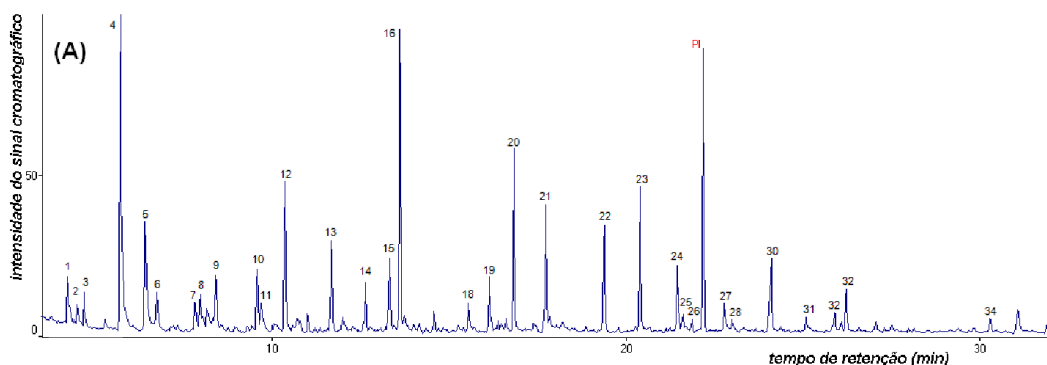


Figura 5: Cromatograma - GC/MS (modo SCAN) – Bio-óleo da casca de arroz

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

Para os gases da Pirólise pretende-se melhorar o layout do reator, visando a recuperação de maior quantidade de condensáveis e reduzindo as perdas por volatilização. A cinza da casca de arroz por ser rica em SiO₂ e carbono pode apresentar diversas aplicabilidades das quais serão aplicadas futuramente como: produção de hidrogênio através da técnica de eletrólise, produção de sílica pura, aplicação na construção civil dentre outras aplicações.

4. CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho mostraram que é possível realizar a Pirólise rápida em reator de leito fixo, para obtenção dos três subprodutos (*bio-óleo, gases e resíduo sólido*), e que os rendimentos obtidos estão relacionados aos parâmetros escolhidos e otimizados no processo optando-se pela obtenção de maior rendimento em bio-óleo, visto que este é um produto nobre para indústria.

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

Através da GC/MS, diversos compostos puderam ser identificados sendo, majoritariamente, oxigenados. Entre os compostos identificados temos o fenol e seus derivados alquilados, furfural, vanilina e alguns hidrocarbonetos. Estes compostos têm importância industrial reconhecida tanto na indústria química com farmacêutica.

Para trabalhos futuros considera-se a cinza da casca de arroz como um material multifuncional por obter diversas aplicabilidades.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Instituto Rio Grandense do Arroz (IRGA). Safra 2012/2013 - Produção por municípios; Produção, Produtividade do Arroz - RS x BR; Série Histórica de Produção e Produto Série Histórica de Área, cidade do Arroz - RS -Gráfico. Acessado em 10 de fev. 2014. Disponível em: <http://www.irga.rs.gov.br/conteudo/4215/safras>

Tsai, W. T.; Lee, M. K.; Chang, Y. M., Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions; *Bioresource Technology*, v. 98, p. 22–28, 2007.

Cortez, L. A. B.; Lora, E. S., **Biomassa para energia**, livro completo, Editora da Unicamp, Campinas – SP, Brasil, 2006.

Moraes, M. S. A.; Georges, F.; J., Rosângela A.; Zini, C. A. ; Caramão, E. B. ; Maciel, G. P. S.; Almeida, S. R. ; Damasceno, F. C. Analysis of products from pyrolysis of Brazilian sugar cane straw. **Fuel Processing Technology**, v. 101, p. 35-43, 2012.

Ingram, L.; Mohan, D.; Bricka, M.; Steele, P.; David, S.; David, C.; Mitchell, B.; Mohammad, J.; Cantrell, K.; Pittman, J. C. U., Pyrolysis of Wood and Bark in an Auger Reactor: Physical Properties and Chemical Analysis of the Produced Bio-oils; **Energy & Fuels**, v. 1, p. 22, 2008.

Jon, A., Gartzén L., Maider A., Javier B., Martín O.; Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor; **Fuel**, v. 128, p. 162–169, 2014.