

## PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE DE SABUGO DE MILHO E CAULE DE GIRASSOL

Lucas Lemos Pereira<sup>1</sup>; Cláudia Zubiolo<sup>2</sup>; Lisiane Santos Freitas<sup>3</sup>;  
Denise Santos Ruzene<sup>4</sup>; Daniel Pereira Silva<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Sergipe, Unidade Acadêmica de Engenharia de Petróleo – lucaslemos.ufs@hotmail.com

<sup>2</sup> Universidade Federal de Sergipe, Rede Nordeste de Biotecnologia / Renorbio – czubiolo@hotmail.com

<sup>3</sup> Universidade Federal de Sergipe, Unidade Acadêmica de Química – lisiane\_santos\_freitas@yahoo.com.br

<sup>4</sup> Universidade Federal de Sergipe, Unidade Acadêmica de Engenharia Química – ruzends@hotmail.com

<sup>5</sup> Universidade Federal de Sergipe, Unidade Acadêmica de Engenharia de Produção – silvadp@hotmail.com

### RESUMO

O aproveitamento de resíduos lignocelulósicos, que são encontrados em abundância, têm sido utilizados como fonte de biomassa por se destacar no cenário energético, socioeconômico e socioambiental do Brasil, devido à sua composição e seu maior valor agregado. Dentre as formas de transformação de biomassa, a pirólise é uma alternativa viável e tem sido uma alternativa bastante utilizada para produção de produtos líquidos (bio-óleo), gasosos (biogás) e sólidos (biocarvão). A transformação da biomassa pode ser definida como a degradação térmica do material orgânico na ausência parcial ou total de oxigênio, em altas temperaturas. Dentro deste contexto, o presente trabalho teve como objetivo a realização de processos de pirólise em sabugo de milho e em caule de girassol em sua forma *in natura*, biomassas provenientes da agroindústria e de relevante interesse comercial, avaliando o rendimento dos seus produtos bem como a qualidade dos mesmos. Os resultados dos produtos obtidos, respectivamente para sabugo de milho e caule de girassol, foram: 6,55% e 6,3% em bio-óleo, 25,04% e 17,8% em água, 30,7% e 37,4% em biocarvão, e 38,05% e 38,51% em biogás; dados estes que refletem a importância dessas biomassas como alternativa para o sistema energético do país bem como a relevância com que a biotecnologia verde será vista no futuro pelo setor industrial.

Palavras-chave: Biomassa, pirólise, produtos da pirólise

## 1. INTRODUÇÃO

A energia renovável tem atraído um crescente interesse devido a preocupação com a alta demanda de combustíveis fósseis e também pelas mudanças climáticas globais, o que tem justificado um crescente aumento de fontes de energias alternativas [VIEIRA, 2014]. Dentre as fontes de energia renováveis, a biomassa destaca-se por desempenhar um papel fundamental no contexto energético, ambiental e socioeconômico, visto que está entre as fontes de energia de menor custo [GUEDES *et al.*, 2010; ASGHER *et al.*, 2013].

A biomassa pode ser definida como toda matéria orgânica, seja de origem animal, vegetal ou microrganismos, suscetível a ser transformada em energia (bioenergia) [GUEDES *et al.*, 2010]. Entre as biomassas, os materiais lignocelulósicos representam a fração mais expressiva da biomassa vegetal, com mais de 90% da massa total seca [PANDEY *et al.*, 2000], sendo composta em geral por cerca de 40-50% de celulose, 20-30% de hemicelulose e 10-25% de lignina, e em menores proporções, resinas, taninos, ácidos graxos, fenóis, compostos nitrogenados (proteínas) e sais minerais [IQBAL *et al.*, 2011; KUMAR *et al.*, 2009].

O Brasil possui uma das maiores diversidades de biomassa do planeta, dentre estes materiais, podem ser citados aqueles que se apresentam como fontes promissoras para a utilização em processos de pirólise, tais como sementes, frutas, grãos, folhas e cascas [MORAES, 2012]. Dentre os resíduos agroindustriais lignocelulósicos de maior importância, destacam-se: bagaço e palha de cana-de-açúcar; sabugo e palha de milho; palhas de trigo e de arroz; restos de madeira processada e restos de resíduos baseados em papel [BON *et al.*, 2008; VAZ JÚNIOR, 2013].

Dentro deste contexto, uma das alternativas empregadas para a transformação da biomassa é a pirólise, que consiste na degradação térmica (com temperaturas acima de 400°C) da matéria orgânica, na ausência parcial ou total de agente oxidante. Desse processo resultam produtos gasosos, líquidos (bio-óleo) e sólidos [BRIDGWATER, 2012].

O bio-óleo, também chamado de licor pirolenhoso, apresenta-se como um dos produtos oriundos do processo de pirólise. O líquido de coloração marrom escuro, viscoso apresenta-se com uma mistura complexa de hidrocarbonetos, compostos oxigenados,

incluindo álcoois, ácidos, aldeídos, ésteres, cetonas, fenóis, bem como oligômeros derivados da lignina [XIU & SHAHBAZ, 2012]. É um produto que tem potencial para ser usado como biocombustível, assim como material de partida para aquisição de novos produtos químicos [PEACOCKE & BRIDGWATER, 1995; FIGUEIREDO, 2011].

O biogás é gerado a partir dos compostos não condensáveis da pirólise. Na sua composição são encontrados compostos hidrocarbonetos de cadeia curta, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> entre outros compostos [YIFEI SUN et al. 2016].

A fração sólida resultante da pirólise é, em geral, também chamada de biocarvão ou biochar, sendo composta de um material organofuncionalizado que vem sendo estudado, entre outras aplicações, para a incorporação no solo na aceleração da degradação da matéria orgânica ou no balanceamento da carga de nitrogênio [SUN et al. 2016].

Nos procedimentos envolvendo pirólise, vários fatores afetam a taxa de conversão e rendimentos, composição e propriedades das classes de produtos, tendo como principais parâmetros a serem monitorados a temperatura, fluxo e a taxa de aquecimento. Além disso, as propriedades de cada biomassa

(composição química, teor e composição de cinzas, tamanho de partícula e a forma, densidade, teor de umidade, entre outros) influencia na composição e nos produtos gerados através da pirólise como também desempenham um papel importante para avaliar a predisposição em aproveitamento como fonte de energia ou indústria química [BLASI, 2008; BON *et al.*, 2008].

Os produtos gerados a partir de co-produtos e resíduos, são os que apresentam maior potencial em agregar valor nas cadeias produtivas de biomassa, em função da participação estratégica da indústria química no fornecimento de insumos e produtos finais a diversos setores da economia, como: petroquímico, farmacêutico, automotivo, agronegócios, entre outros [VAZ JÚNIOR, 2011].

Assim, o presente trabalho teve como objetivo realizar a pirólise do sabugo de milho e do caule de girassol na forma *in natura* para análise de sua produção em bio-óleo, biogás e biocarvão. Salientando-se que não foram encontrados na literatura trabalhos com a utilização de caule de girassol como biomassa em processos de pirólise, o que também motivou a realização deste trabalho como forma de auxiliar as discussões sobre uso de resíduos na obtenção de produtos de pirólise.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1 Materiais

As amostras de sabugo de milho e caule de girassol usadas neste trabalho foram obtidas do sítio Jureminha, município de Poço Verde, estado de Sergipe (Brasil). Os resíduos foram primeiramente secos a 45°C em estufa de ar circulante por 24 h, cortados em pequenos pedaços, moídos em moinho de facas e estocados em pequenas porções (com limite máximo de umidade de 10%).

### 2.2 Metodologia

#### 2.2.1 Caracterização das biomassas

A caracterização das biomassas para obtenção da composição química das mesmas foram realizadas pelo método modificado de Klason [ASTM, 1956], onde os hidrolisados provenientes da caracterização dos materiais lignocelulósicos foram posteriormente analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), utilizando uma coluna Aminex HPX-87H (300 x 7,8 mm, Bio-Rad Laboratories Ltda) e fase móvel de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 mol. L<sup>-1</sup> com fluxo de 0,6 mL.min<sup>-1</sup>, a 45°C. O material insolúvel obtido pelo método Klason foi utilizado como base de cálculo em relação à massa de material lignocelulósico seco. A quantidade de lignina solúvel foi determinada conforme

metodologia descrita por ROCHA *et al.* [1997] utilizando-se espectrofotômetro UV/Visível a 280 nm. As análises quanto ao teor de umidade das biomassas foram realizadas segundo método do Instituto Adolfo Lutz [2005].

#### 2.2.2 Pirólise

Os experimentos de pirólise foram realizados no laboratório de análise de compostos poluentes (LCP) da UFS. Assim, para realização da pirólise e por consequência a obtenção de seus produtos (bio-óleo, biocarvão e biogás), obtidos a partir de sabugo de milho e caule de girassol, ambos *in natura*, foi utilizado 15 g de cada uma das amostras em reator de aço inox equipado com um forno de leito fixo, refratário, aquecido eletricamente por resistência, controlado por um termopar. Conjugado ao reator tem-se unidades condensadoras conectadas em série para coleta do líquido pirolítico. Para todos os experimentos, o gás de arraste foi o nitrogênio, em fluxo de 1,0 mL.min<sup>-1</sup>, com a temperatura interna do reator em 500°C.

Os experimentos foram realizados em duplicata, garantindo maior segurança no resultado.

Após o processo de pirólise foram obtidos três produtos, bio-óleo, biocarvão e

biogás. O biocarvão retido foi pesado e armazenado. A fração líquida foi recuperada em tubos condensadores e quantificado o rendimento de bio-óleo e da fração aquosa, enquanto que os gases não condensáveis produzidos na reação foram calculados da diferença das frações anteriores.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme detalhado na literatura, a composição da biomassa influencia na composição e nos produtos formados durante a pirólise [BLASI, 2008; BON *et al.*, 2008]. A umidade deve ser inferior a 10 % para inibir a proliferação de microrganismos durante a estocagem do material. O excesso de água no material também atua de forma negativa ao processo de pirólise, pois diminui o poder calorífico do produto formado, além de contribuir com o aumento do teor de oxigênio para reações secundárias. Neste trabalho, a umidade para o sabugo de milho foi de 8,0% enquanto que para o caule de girassol foi de 10,0%, valores semelhantes aos encontrados por Mullen *et al.* [2010] que trabalharam com sabugo de milho em umidade de 6,8%. A composição química das biomassas quanto ao teor de celulose (C), hemicelulose (H) e lignina (L) foram obtidas e estão descritos na Tabela 1.

**Tabela 1:** Composição química das biomassas sabugo de milho e caule de girassol baseadas em celulose (C), hemicelulose (H) e lignina (L)

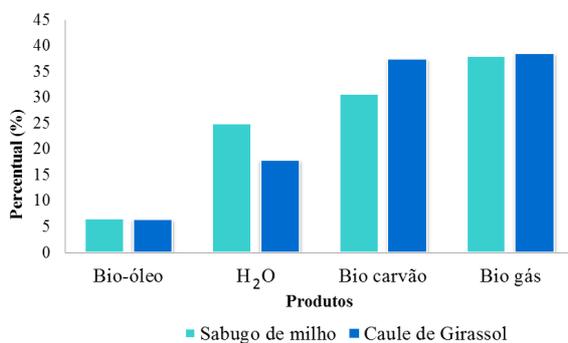
Biomassa	C (%)	H (%)	L (%)*
Sabugo de milho	26,3 ± 0,5	22,8 ± 1,5	36,7 ± 0,8
Caule de girassol	36,7 ± 0,5	13,2 ± 1,3	16,1 ± 1,3

A Tabela 1 indica que o sabugo de milho tem em sua composição química um valor aproximado de 86% dividido em celulose, hemicelulose e lignina, enquanto o caule de girassol apresenta um valor aproximado de 66% destes componentes. O teor de lignina é inferior para o caule de girassol quando comparado ao sabugo de milho, porém o teor de celulose é superior para o caule de girassol.

Os resultados obtidos por Mullen *et al.* [2010] para o sabugo de milho foram de 30% para a celulose, 38% para a hemicelulose e 3% para a lignina, enquanto que para o caule de girassol em Ruiz *et al.* [2013] os teores foram de 33,5% para a celulose, 21,7% para a hemicelulose e 14,3% para a lignina. As diferenças encontradas podem ser justificadas pelo fato que diferentes regiões e cultivares, entre outros fatores, originam diferentes composições nos materiais.

Em relação aos resultados dos produtos oriundos da pirólise, a Figura 1 apresenta o percentual dos produtos gerados durante a pirólise do sabugo de milho e do caule de girassol *in natura*.

Figura 1: Rendimentos (%) dos produtos gerados durante a pirólise do Sabugo de Milho e Caule de Girassol *in natura*.



O percentual de água oriundo do processo de pirólise foi maior para o sabugo de milho 25,4% quando comparado ao valor oriundo do caule de girassol 17,8%. A formação de água está relacionada com a desidratação proveniente da lignina quando pirolizado, segundo BREBU & VASILE [2010], sendo que há relatos que o elevado teor de água pode ser consequência da presença de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila e outras ligações de oxigênio na lignina [PANDEY & KIM, 2011], o que justificaria esta diferença nos resultados da Figura 1. Além disso, água pode ser considerada como uma indicação da reação de desoxigenação a partir de bio-óleo, sendo o

O<sub>2</sub> removido sob a forma de água e CO<sub>2</sub> [MULLEY *et al.*, 2016].

O rendimento de biocarvão para o caule de girassol foi de 37,4%, valor este maior que aquele obtido para o sabugo de milho (30,7%). O teor de lignina influencia na estabilidade do material lignocelulósico, conduzindo a rendimentos de biocarvão elevados. Porém, isso não ocorreu neste trabalho, como mostrado na Tabela 1, o que sugere que outros componentes da biomassa, possam ter influenciado neste percentual.

A produção de biogás foi semelhante para as duas biomassas. No entanto, os valores para o biocarvão 31% foram superiores aos valores encontrados para o biogás 38%, relação esta contrária aquela obtida no trabalho de Demiral *et al.* [2012] onde foram encontrados 27% para biocarvão e 35% para biogás. Segundo Zabaniotou *et al.* [2000], um maior rendimento de biocarvão em um processo de pirólise, pode ocorrer provavelmente devido à decomposição secundária do produto. O que ocorre com o biogás pode ser predominantemente devido ao craqueamento secundário dos vapores que ocorrem na pirólise a altas temperaturas. A decomposição secundária do biocarvão a altas temperaturas também pode produzir alguns produtos gasosos não condensáveis, o qual pode ter contribuído para um maior

rendimento do biogás [ZANZI *et al.* 2002; LARESGOITE *et al.* 2004].

Os resultados de rendimento de bio-óleo para as biomassas foram semelhantes, em torno de 6,5%, abaixo do encontrado por Demiral *et al.* [2012] que foi de 21,05% para a fração líquida quando trabalhou com sabugo de milho, fato este que pode ser justificado pela diferença nas condições de trabalho as quais podem ser otimizadas em trabalhos futuros.

#### 4. CONCLUSÕES

O caule de girassol, como para o sabugo de milho, mostra ser uma biomassa promissora para a produção de biogás e biocarvão. O teor de lignina existentes nas diferentes biomassas teve influência na produção de água durante o processo de pirólise. Porém os rendimentos de bio-óleo bruto não apresentaram influência quando comparado a pirólise das duas biomassas a 500°C.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASGHER, M.; AHMAD, Z.; IQBAL, H.M.N. *Alkali and enzymatic delignification of sugarcane bagasse to expose cellulose polymers for saccharification and bio-ethanol production*. Industrial Crops and Products, v.44, p.488-495, 2013.

ASTM, Methods. *Standard test methods for lignin in wood*, D 271-48, 1956.

BLASI, C. DI. *Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis*. Progress in Energy and Combustion Science, v.34, p.47-90, 2008.

BON, E.P.S.; FERRARA, M.A; CORVO, M.L. *Enzimas em biotecnologia: produção, aplicação e Mercado*. Rio de Janeiro: Interciência: UFRJ: CAPES: FAPERJ: FTC, Portugal, p.506, 2008.

BREBU, M., VASILE, C. *Thermal degradation of lignin - A review (Review)*. Cellulose chemistry and Technology, v.44, n.9, p.353-363, 2010.

BRIDGWATER, A.V. *Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading*. Biomass and Bioenergy, v.38, p.68-94, 2012.

BRIDGWATER, A.V., PEACOCKE, C. *Biomass Fast Pyrolysis. Presented at: Second Biomass Conference of the Americas*, Portland, USA, august 1995, pp. 1037-1047.

CASONI, A. I., BIDEGAIN, M. CUBITTO, M. A. CURVETTO, N. VOLPE, M. A. *Pyrolysis of sunflower seed hulls for obtaining bio-oils*. Bioresource Technology, v.177, p.406- 409, 2015.

DEMIRAL, I; ERYAZICI, A.; S, ENSO'Z, S. *Bio-oil production from pyrolysis of corncob*



**II CONEPETRO**

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE  
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS  
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

(*Zea mays L.*). Biomass and bioenergy, v.36, p.43-49, 2012.

FIGUEIREDO, A. L. *Pirólise termoquímica de pós de fibra de coco seco em um reator de cilindro rotativo para produção de bio-óleo*. 127 f. Tese (Mestrado em Engenharia de Petróleo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN, 2011.

GUEDES, C. L. B. et al. *Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina*. Química Nova, São Paulo, v.33, n.4, p.781-786, 2010.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz*. 4. ed. São Paulo, 2005.

IQBAL; H. M. N.; AHMED, I.; ZIA, M. A.; IRFAN, M. *Purification and characterization of the kinetic parameters of cellulase produced from wheat straw by *Trichoderma viride* under SSF and its detergent compatibility*. Advances in Bioscience and Biotechnology, v.2, n.3, p.149-156, 2011.

KUMAR, P.; BARRETT, D.M.; DELWICHE, M.J.; STROEVE, P. *Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production*. Industrial & Engineering Chemistry Research, v.48, p.3713-3729, 2009.

MORAES, M.S.A., *Avaliação da composição química de Bio-óleos de pirólise de diferentes biomassas utilizando a cromatografia gasosa monodimensional e a bidimensional abrangente*. 2012. 160p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

MORAES, M.S.A.; MIGLIORINI, M.V.; DAMASCENO, F.C.; GEORGES, F.; ALMEIDA, S.; ZINI, C.A.; JACQUES, R.A.; CARAMÃO, E.B. *Qualitative analysis of bio oils of agricultural residues obtained through pyrolysis using comprehensive two dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detector*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v.98, p.51-64, 2012.

MULEY, P. D. HENKEL, C. ABDOLLAHI, K. K., MARCULESCU, C., BOLDOR, D. *A critical comparison of pyrolysis of cellulose, lignin, and pine sawdust using an induction heating reactor*. Energy Conversion and Management v.117, p.273-280, 2016.

[www.conepetro.com.br](http://www.conepetro.com.br)

(83) 3322.3222

[contato@conepetro.com.br](mailto:contato@conepetro.com.br)

MULLEN, C.A.; BOATENG, A.A.; GOLDBERG, N.M.; LIMA, I.M.; LAIRD, D.A.; HICKS, K.B. **Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis**. *Biomass Bioenergy*, v.34, p.67-74, 2010.

PANDEY, A.; SOCCOL, C.R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V.T. **Biotechnological potential of agro-industrial residues: Sugarcane bagasse**. *Bioresource Technology*, v.74, p.69-80, 2000.

PEACOCKE, G.V.C.; BRIDGWATER, A.V. **Ablative plate pyrolysis of biomass for liquids**. *Biomass Bioenergy*, v.7, p.147-154, 1995.

ROCHA, G.J.M.; SILVA, F.T.; CURVELO, A.A.S.; ARAÚJO, G.T. **In: Brazilian Symposium on Chemistry of Lignins and Other Wood Components**, 5, Curitiba, Brasil 6:3-8, 1997.

RUIZ, E.; ROMERO, I.; MOYA, M.; CARA, C.; VIDAL, J. D.; CASTRO, E. **Dilute sulfuric acid pretreatment of sunflower stalks for sugar production**. *Bioresource Technology*, v.140, p.292-298, 2013.

SUN, DAQUAN. YU LAN, XU G., E., JUN MENG, WENFU CHEN. **Biochar as a novel niche for culturing microbial communities in composting**. *Waste*

*Management*, **In Press Corrected Proof**. Available online 13 May 2016.

VAZ JÚNIOR, S. **Biomassa para Química Verde**. EMBRAPA AGRONEGÓCIO. Brasília-DF, pág. 186, 2013.

VAZ JÚNIOR, S. **Uso dos Coprodutos e Resíduos de biomassa para obtenção de produtos químicos renováveis**, EMBRAPA AGROENERGIA. 2011.

VIEIRA, G. **Biomassa: uma visão dos processos de pirólise**. 2014. Universidade Federal Fluminense.

XIU, S.; SHAHBAZ, A. **Bio-oil production and upgrading research: a review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.16, n.7, p.4406-14, 2012.

YIFEI SUN, LINA LIU, QIANG WANG, XIAOYI YANG, XIN TU. **Pyrolysis products from industrial waste biomass based on a neural network model**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **In Press, Corrected Proof**, Available online 12 May 2016.

ZABANIOTOU A.A., KALOGIANNIS G, KAPPAS E., KARABELAS A.J. **Olive residues (cuttings and kernels) rapid pyrolysis product yields and kinetics**. *Biomass Bioenergy*, v.18, p.411-20, 2000.