

PIRÓLISE ANALÍTICA DO CAULE DE MILHO (*Zea mays*)

Tácia Thaisa de Lima SILVA¹, Joana Maria de Farias BARROS², Renata Martins BRAGA²

¹Mestre em Ciências Naturais e Biotecnologia Universidade Federal de Campina Grande – UFCG - Centro de Educação e Saúde – CES. Sítio Olho D'água da Bica, S/N, Cuité – PB. thaciathaisa@gmail.com

² Professora adjunta da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG - Centro de Educação e Saúde – CES. Sítio Olho D'água da Bica, S/N, Cuité – PB. joanamfb@gmail.com

² Professora adjunta da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN – Natal. Renatabraga.r@gmail.com

RESUMO: A pirólise de biomassa lignocelulósica utiliza rejeitos orgânicos vegetais por conversão termoquímica produzindo compostos de menor peso molecular, visando principalmente a produção de energia. O presente estudo teve como objetivo realizar a pirólise analítica do caule do Milho (*Zea mays*). Os resultados do trabalho demonstraram que a pirólise do caule de milho apresentou 24 compostos entre fenóis, álcoois, cetonas, hidrocarbonetos, entre outros.

PALAVRAS CHAVE: Pirólise, biomassa, caule, milho.

ABSTRACT: The pyrolysis of lignocellulosic biomass using organic vegetable wastes by thermochemical conversion producing compounds of lower molecular weight, particularly aiming at the production of energy. This study aimed to carry out the analytical pyrolysis of corn stalk (*Zea mays*). The results of the study showed that the pyrolysis of corn stalk 24 made of compounds phenols, alcohols, ketones, hydrocarbons, among others.

KEYWORDS: Pyrolysis, biomass, stem, corn.

1. INTRODUÇÃO

Nos dias atuais, a procura por novas fontes de energia vem crescendo no mundo inteiro, tornando-se um novo segmento na busca pela substituição dos combustíveis já existentes. Dentre as fontes naturais de energia destaca-se a produção e utilização energética da biomassa lignocelulósica, que se tornou objeto de interesse da indústria de combustíveis, após a comercialização do bio-etanol produzido a partir da cana-de-açúcar, (FRENCH e CZERNIK 2010, P.25), a qual pode ser transformada por diversos tipos de processos, entre eles o processo de pirólise.

Entende-se por biomassa, qualquer fonte orgânica que pode ser transformada em produtos energéticos. Basicamente a biomassa lignocelulósica é composta por celulose, lignina, hemicelulose e pequenas quantidades de compostos inorgânicos, além de lipídeos e ácidos graxos.

O Brasil é detentor de várias fontes renováveis de energia, podendo destacar a biomassa devido a sua vasta extensão territorial, totalizando cerca de 60 milhões de hectares de áreas plantadas segundo (BRAGA 2012, p.2). O Balanço Energético Nacional de 2014 (BEN 2014), afirma que atualmente a biomassa representa cerca de 7% do total elétrico gerado por usinas brasileiras, porém, sua potencial aplicação se estende por diversos campos da indústria química, com participação no setor petroquímico, elétrico, siderúrgico e até cosmeceútico, (VIEIRA et al, 2014, p.169).

A de pirólise de biomassa é definida como sendo a decomposição termoquímica de um material orgânico na ausência de um agente oxidante (BU, et al. 2012, p. 274), que é realizado pela quebra das ligações entre carbonos e pela formação de ligações entre carbono e oxigênio. Uma parte dos produtos é reduzida a carbono e a outra parte é composta por uma fração volátil de gases e vapores orgânicos. Este processo tornou-se uma rota de conversão de biomoléculas para a produção de líquidos que dão origem a diversos produtos (FOSTER et al, 2012, p.155).

Diversos fatores influenciam este processo para que se obtenham os melhores resultados como é o caso da temperatura, a pressão de operação, o tempo de residência das fases sólidas, líquidas e gasosas dentro do reator entre outros.

Os produtos finais obtidos no término do processo de pirólise são finos de carvão, gases combustíveis, extrato ácido e o bio-óleo, todos apresentam uma grande importância tanto para o meio ambiente, sociedade, bem como para a indústria termoquímica.

Desse modo, com base nas questões supracitadas este trabalho torna-se relevante no campo das pesquisas de envolvimento ambiental e industrial, visto o momento global que vivemos a procura de maneiras sustentáveis que auxiliem no processo de recuperação do meio ambiente como um todo. Portanto o objetivo desta pesquisa é realizar a pirólise do caule de milho, a fim de aplicá-la para posterior produção de energia no setor industrial.

2. PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

As análises imediatas para a biomassa do caule do milho coletada na região do curimataú paraibano no ano de 2015 entre os meses de janeiro e fevereiro, foram realizadas na Universidade Federal de Campina Grande no Centro de Educação e saúde *campus* Cuité-PB, no laboratório de ensino de química orgânica.

2.1.1 Glanulometria

As biomassas foram secas ao sol por quatro dias e moídas num moinho de facas com peneira de 2,3mm.

2.1.2 Determinação do teor de umidade

Em cadinhos previamente sinterizados e pesados, foram adicionadas 2g de biomassa e submetidas à estufa a $105^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ por uma hora. O procedimento de secagem foi repetido até que a massa ficasse constante, todos os processos foram realizados em triplicatas. Por fim determinou-se o teor pela equação 1.

$$\%U = \frac{\text{massa inicial} - \text{massa final}}{\text{massa inicial}} \times 100$$

2.1.3 Determinação do teor de cinzas

Em cadinhos previamente sinterizados e pesados, foram adicionadas 2g de amostra e submetidas ao forno mufla a $600^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ por um período de três horas. O teor de cinzas foi calculado utilizando a equação 2:

$$\%C = \frac{\text{massa 2 do teor de umidade} - \text{massa final}}{\text{massa 2 do teor de umidade}} \times 100$$

2.1.4 Determinação do teor de voláteis

Após a determinação do teor de umidade, a biomassa foi introduzida em uma mufla a $750^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ por sete minutos. Posteriormente a amostra foi então colocada em um dessecador para resfriamento e posterior pesagem. Sua porcentagem foi calculada a partir da equação 3.

$$\%V = \frac{\text{massa 2 do teor de umidade} - \text{massa final}}{\text{massa 2 do teor de umidade}} \times 100$$

2.1.5 Determinação do teor de carbono fixo

Por fim o percentual de carbono fixo é determinado por diferença, como descreve a equação 4:

$$\% \text{ Carbono fixo} = 100 - (\% \text{ umidade} + \% \text{ cinzas} + \% \text{ voláteis})$$

2.1.6 Teor de extrativos

A determinação dos extrativos foi realizada via Soxhlet utilizando etanol e tolueno na razão de 1:1, por aproximadamente seis horas totalizando 20 refluxos. Por fim, o material foi levado a estufa por 24 horas, e o teor de extrativos foi calculado pela equação 5:

$$\text{Teor de extrativos (\%)} = \frac{\text{MRE} - \text{MRRS}}{\text{MA}} \times 100$$

(MRE) é a massa do recipiente com extrativo;

(MRRS) é a massa do recipiente e resíduo de solvente;

(MA) é a massa da amostra

2.2 Determinação da composição lignocelulósica

O procedimento para a determinação dos teores de celulose, hemicelulose e lignina foram baseados no protocolo embrapa algodão N° 236, 2010.

2.3 Pirólise da biomassa

A pirólise rápida da biomassa foi realizada em um micro pirolisador CDS 5200 HP-R da Analytical, em uma faixa de temperatura entre 400°C a 600°C. Aproximadamente 1mg da amostra foi inserida em um tubo de quartzo com lã de vidro adicionada em suas extremidades, e aquecida rapidamente por um filamento de platina que envolve o tubo. Os vapores produzidos pela decomposição térmica do material foram arrastados através do fluxo de gás hélio de 50 mL min⁻¹. O equipamento foi acoplado a um cromatógrafo a gás 3900 da Varian

GC-MS QP 2010 da shimadzu, com uma coluna cromatográfica VF-5ms de 60 metros de comprimento e com 0,25 mm de diâmetro. A programação de temperatura de aquecimento da coluna foi ajustada para iniciar as análises a 40°C, permanecendo nessa temperatura durante 4 minutos, em seguida foi aquecida a 10°C min⁻¹ até 280°C, permanecendo por 14,50 minutos. Os produtos da pirólise foram identificados através da biblioteca NIST com similaridade superior a 85%.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 demonstra os resultados obtidos da análise imediata da biomassa de milho.

Tabela 1. Caracterização imediata do caule de milho.

BIOMASSA	TEOR DE UMIDADE	TEOR DE CINZAS	TEOR DE VOLÁTEIS	TEOR DE CARBONO FIXO
CAULE DE MILHO	10,6%	5%	79,33%	5,07%

3.1 ANÁLISE IMEDIATA

Através dos resultados obtidos na Tabela 1, é possível observar que o valor de umidade da amostra está dentro dos limites aceitáveis para aplicação em processos termoquímicos de conversão de biomassa em energia (10%), pois altos valores de umidade demandam energia para etapa de secagem que antecipa a degradação térmica da biomassa. A biomassa também apresentou baixo teor

de cinzas (5 %) e elevado teor de voláteis (79 %) quando comparado com outros tipos de resíduos agrícolas como a casca do arroz, que em estudo apresentado por Braga et. al (2014) que apresentou 34 % de cinzas e 52 % de material volátil. Observa-se pelos resultados acima ilustrados que o percentual de cinzas na amostra não é elevado o que define a quantidade de material inorgânico presente no caule do milho.

O teor de voláteis representa a porção volátil do material que é o caso dos gases e vapores que se formam por reações de condensação que dão origem ao bio-óleo e aos gases. Por estes resultados observa-se que o caule do milho se mostra dentro dos padrões que Bridgwater (2011) afirma, para se ter um bom resultado durante a conversão termoquímica.

3.2 Determinação da composição lignocelulósica

TABELA 2: Composição lignocelulósica do caule de milho.

BIOMASSA	CELULOSE	HEMICELULOSE	LIGNINA
CAULE DE MILHO	43,3%	16.2%	18,4%

A composição lignocelulósica é o que confere os produtos da pirólise de biomassa. As concentrações apresentadas na tabela acima estão de acordo com o trabalho de Paula (2010, p.20). Os valores da caracterização composição lignocelulósica não são fixos para as análises podendo variar de um trabalho para outro, pois existem muitos fatores que contribuem para tal resultado, como o solo, o clima, até mesmo fatores genéticos (BALAT 2011, p. 859).

3.3 Pirólise

A pirólise do caule de milho foi realizada a 500°C com uma taxa de aquecimento de 20°C mseg⁻¹. A figura 1 representa o cromatograma referente à pirólise do caule de milho e a tabela 2

mostra os principais produtos da pirólise do caule de milho identificados a partir do seu cromatograma.

FIGURA 1: Cromatograma dos produtos da pirólise do caule de milho.

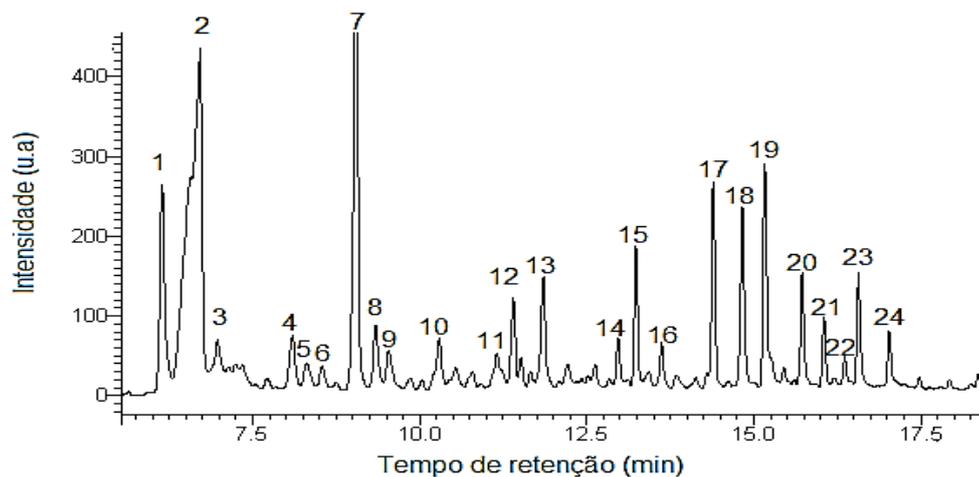


TABELA 2: Produtos da pirólise do caule de milho.

PICO	Tr (min)	COMPOSTO	GRUPO	ÁREA PERCENTUAL DO PICO (%)
1	6,14	Não identificado	---	---
2	6,71	Não identificado	---	---
3	6,97	Trimetil silanol	Álcool	1,08
4	8,09	Anidrido acético	Anidrido	2,12
5	8,32	2-amino-1-propanol	Álcool	1
6	8,53	5-hidroximetil-2-furanona	Cetona	0,52
7	9,04	4,6-O- furilidina-d-glucopirranose	LG e derivados	14,45
8	9,34	2-furanometanol	Álcool	2,03

9	9,54	2,3-butenodiona	Cetona	1,2
10	10,29	3-metil-1,5-heptadieno	Hidrocarboneto	2,15
11	11,15	Não identificado	---	1,51
12	11,4	Fenol	Fenol	2,2
13	11,85	N-butyl-terc-butilamina	Amina	3,43
14	12,97	4-metil-fenol	Fenol	1,1
15	13,23	Mequinol	Éter	3,33
16	13,62	Levoglicosano	LG e derivados	1,1
17	14,39	2-metil-fenol	Fenol	4,6
18	14,82	Propanona	Cetona	5
19	15,16	1,6:2,3-dianidro-o-acetil-beta-d-manopiranosose	LG e derivados	6,63
20	15,72	Não identificado	---	---
21	16,04	Não identificado	---	1,62
22	16,36	1-propóxi-pentano	Éter	9,26
23	16,57	Benzoxazolinona	Cetona	3
24	17,02	2,6-dimetoxi-fenol/Siringol	Fenol	1,3

LG e derivados= Levoglicosano e seus derivados.

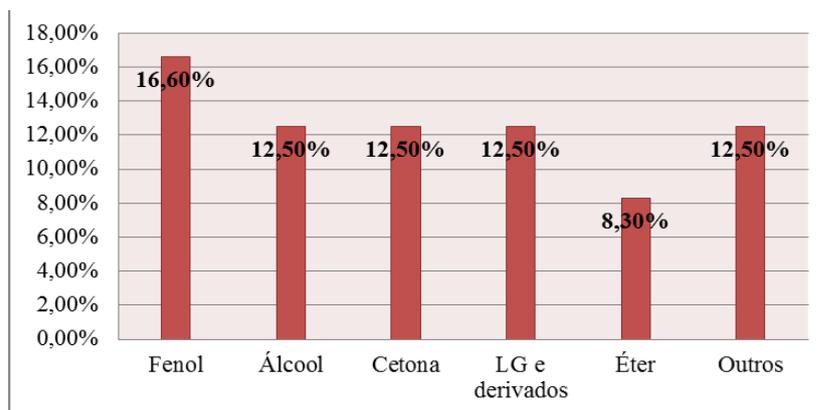
O principal produto obtido da pirólise do caule de milho foi o 4,6-O- furilidina-d-glucopiranosose, com um teor de 14,45% seguido da 1,6:2,3-dianidro-o-acetil-beta-d-manopiranosose (6,63%) resultado da conversão termoquímica da celulose por reações paralelas à formação do levoglicosano (1,1%) que é um dos principais produtos da decomposição térmica da celulose, se fazendo presente na amostra do caule de milho com 1,1%. Segundo Braga (2012, p.107), este composto é produzido pela reação de despolimerização da celulose, que é resultado da perda de

água intramolecular da glicose, sendo ainda seu mecanismo estudado por diversos autores devido ao seu alto grau de complexidade. Alguns furanos, cetonas, álcoois e ácidos também são resultantes da degradação da celulose sendo a maioria via reações secundárias, é o caso do Anidrido acético (2,12%), 2-amino-1-propanol (1%), 5-hidroximetil-2-furanona (0,52), 2-furanometanol (2,03%), 2,3-butenodiona (1,2%), Propanona (5%) e a Pentanona (9%).

A decomposição da lignina da biomassa geralmente resulta em compostos fenólicos voláteis. Já a sua despolimerização pode produzir compostos fenólicos que sofrem substituições pelo grupo metila ou simplesmente por hidrogênio nas posições 2, 4 e 6. No cromatograma da biomassa foram encontrados dois compostos produzidos certamente pela reação de despolimerização da lignina, são eles o fenol (2,2%), 4-metil-fenol (1,1%), 2-metil-fenol (4,6%) e 2,6-dimetoxi-fenol (1,3%).

O Gráfico 1, apresenta resultados em relação à porcentagem de compostos separados por classe com semelhanças ao trabalho de Stobbe (2011).

GRÁFICO 1: Compostos separados por Grupo Funcional



Com base nos dados ilustrados no gráfico, observa-se que grande parte dos produtos da pirólise do caule de milho são compostos fenólicos, seguidos dos álcoois cetonas e levoglucosanos. É importante ressaltar que, a porcentagem de compostos por grupo funcional não tem relação com o percentual da área do pico analisado no cromatograma.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A pirólise do caule de milho (*Zea mays*) resultou na produção de muitos compostos oxigenados, de diferentes grupos orgânicos. Os principais mecanismos de decomposição dos materiais lignocelulósicos foram as reações de despolimerização e de fragmentação de produtos derivados da reação anterior.

Dessa maneira, pode-se afirmar que, o composto que apresentou maior percentual foi o 4,6-O- furilidina-d-glucopiranoose, derivado da decomposição da celulose, isto se deve ao fato de que este componente lignocelulósico existe em maior quantidade na biomassa. Foi possível observar que houve uma grande quantidade de compostos fenólicos derivados da decomposição da lignina e que a grande maioria dos produtos da pirólise do caule de milho são compostos voláteis.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRAGA, R.M. **Pirólise rápida catalítica do capim elefante utilizando materiais mesoporosos e óxidos metálicos para desoxigenação em bio-óleo**, Tese (Doutorado em ciência e engenharia de petróleo) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

BALAT, M. **Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway**: A review. Energy Conversion And Mangement, Trabzon, p.858-875, 2010.

BRAGA, R. M.; TEODORO, N. M. A. ; AQUINO, F. M. ; BARROS, J. M. F. ; MELO, D. M. A. ; FREITAS, J. C. O. . **Síntese da peneira molecular MCM-41 derivada da cinza da casca do arroz**. Holos (Natal. Online), v. 5, p. 40-49, 2014.

BRASIL, Ministério de minas e energia. **Balanco energético nacional**. Brasília. 2014.

BRIDGWATER, A.V. **Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading**. Science Direct. Biomass and energy nº 38, p. 68-94. 2012.

Bu, Q. Lei, H. Ren, S.J. Wang, L. Holladay, J. Zangh, Q. Tang, J. Ruan, R. Phenol and **Phenolics from lignocellulosic biomass by catalytic microwave pyrolysis**. Bioresour. Technol. 102. 7004-7007. 2012.

FOSTER, A.J. *et al.*, **Optimizing the aromatic yield distribution from catalytic fast pyrolysis of biomass over ZSM-5**. Elsevier. Applied Catalysis A: General. n 424. p 154-161. 2012.

FRENCH, R. CZERNIK, S. **Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production**. Elsevier, Fuel Processing Technology, n 91. p 25-32. 2010.

Morais, J.P.S. Morsyleide, F.R. Marconcini, J.M. **Procedimentos para análise lignocelulósica**. Campina Grande: Embrapa Algodão, Documento 236, 2010.

PAULA, L.E.R. **Produção e avaliação de briquetes de resíduos lignocelulósicos**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) Universidade Federal de Lavras. 2010.

RODRIGUES, R.C. et al. **Métodos de análises bromatológicas de alimentos: métodos físicos, químicos e bromatológicos**. Embrapa Clima Temperado, Documento 306, Pelotas, 2010.

STOBBE, A.Q. **Caracterização qualitativa preliminar dos componentes dos bio-óleos da palha de milho e bagaço de casca de acácia negra**. Monografia (Graduação em Química industrial) Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2011.

VIEIRA, G.E.G. *et al.* **Biomassa: Uma visão dos processos de pirólise**. Revista Liberato, Novo Hamburgo, v. 15, n. 24, p. 105-212, jul/dez. 2014.



(83) 3322.3222
contato@conapesc.com.br
www.conapesc.com.br