



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



IZABEL FIGUEIREDO CUNHA

ANÁLISE TÉRMICA E PIRÓLISE ANALÍTICA DE SABUGO DE MILHO

Uberlândia, MG

2020

IZABEL FIGUEIREDO CUNHA

ANÁLISE TÉRMICA E PIRÓLISE ANALÍTICA DE SABUGO DE MILHO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Federal de Uberlândia, como requisito
parcial para obtenção do grau de Bacharel em
Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde

Uberlândia, MG

2020

IZABEL FIGUEIREDO CUNHA

ANÁLISE TÉRMICA E PIRÓLISE ANALÍTICA DE SABUGO DE MILHO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Federal de Uberlândia, como requisito
parcial para obtenção do grau de Bacharel em
Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde

Uberlândia, MG, ____ de _____ de ____.

BANCA EXAMINADORA

MSc. Anderson Lima de Menezes
Universidade Federal de Uberlândia

Dr. Wender Santana Carvalho
Universidade Federal de Uberlândia

Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde
Universidade Federal de Uberlândia

Dedico este trabalho aos meus pais que sempre me incentivaram e que se fizeram fundamentais na realização deste sonho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Jorge e Elisabeth, que sempre acreditaram em mim, me apoiaram e encorajaram, sem eles nada disso seria possível. Amo muito vocês.

Às minhas irmãs, Julia e Ana Luiza, pelos conselhos e incentivo, vocês são meus exemplos.

Aos meus amigos e colegas pelo companheirismo durante a graduação e por deixarem as dificuldades mais leves.

Ao meu professor, Carlos Ataíde, pela orientação, suporte, paciência e compreensão na elaboração deste trabalho.

Aos colegas do laboratório, que desde a Iniciação Científica sempre me ensinaram e contribuíram muito com meu crescimento profissional.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, os meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Devido aos atuais problemas ambientais enfrentados pela sociedade, tem sido de grande interesse encontrar alternativas que gradualmente venham a substituir a atual matriz energética baseada na extração de combustíveis fósseis. Nesse contexto, a biomassa lignocelulósica surge como uma alternativa para a produção de energia, através de processos de conversão termoquímica, como a pirólise, por se tratar de uma fonte renovável, limpa e de baixo custo. O sabugo de milho, resíduo abundante no Brasil, pode ser considerada uma matéria prima potencial para a produção de biocombustíveis e produtos químicos de alto valor agregado. Como os produtos de pirólise sofrem grande influência das características específicas de cada biomassa, o presente trabalho teve como escopo avaliar a viabilidade de aplicação do sabugo de milho como matéria prima para a pirólise rápida através da caracterização da biomassa, análise termogravimétrica e pirólise analítica do material. No estudo das propriedades físico-químicas do sabugo de milho foram realizadas análises elementar, imediata, da composição das fibras lignocelulósicas e poder calorífico. Os resultados indicaram que a biomassa apresenta baixo teor de cinzas, umidade abaixo de 10% e elevado teor de voláteis, evidenciando sua potencialidade em ser pirolisada. O poder calorífico do sabugo de milho está na mesma faixa de outras biomassas já utilizadas em processos de pirólise, com propriedades semelhantes à casca de soja, arroz e bagaço de sorgo sacarino. Os testes termogravimétricos foram realizados em triplicata na taxa de aquecimento de 50°C/min. Os resultados mostraram um deslocamento nas temperaturas de degradação dos componentes da biomassa em comparação a outros estudos realizados utilizando taxas de aquecimento menores. Devido à alta taxa de aquecimento empregada, a decomposição da celulose e hemiceluloses ocorreu à temperaturas mais elevadas. Em seguida, foi realizada a pirólise analítica do sabugo de milho. Os dados da composição do vapor foram determinados por um micropirolisador acoplado a um cromatógrafo de gás e a um espectrômetro de massa (Py-GC/MS). Dentre os compostos que apresentaram maior área de pico cromatográfico destacam-se ácidos, como o ácido acético, cetonas, como o 2-propanona, 1-hidroxi e fenóis, como o 4-hidroxi-2-metil acetofenona. Estes compostos são formados a partir da degradação da hemicelulose, celulose e lignina, respectivamente, e com diversas aplicações para a produção de químicos.

Palavras-chave: biomassa; caracterização; TGA; pirólise analítica.

ABSTRACT

Due to the current environmental problems faced by society, it has been of great interest to find alternatives that will gradually replace the current energy matrix based on the extraction of fossil fuels. In this context, lignocellulosic biomass appears as an alternative for the production of energy, through thermo-chemical conversion processes, such as pyrolysis, as it is a renewable, clean and low-cost source. Corn cob, an abundant residue in Brazil, can be considered a potential raw material for the production of biofuels and chemicals with high added value. As pyrolysis products are greatly influenced by the specific characteristics of each biomass, the present work aimed to evaluate the viability of applying corn cob as a raw material for rapid pyrolysis through the biomass characterization, thermogravimetric analysis and analytical pyrolysis of the material. In the study of the physicochemical properties of corn cob, elementary, immediate analyzes of the composition of lignocellulosic fibers and calorific value were performed. The results indicated that the biomass has low ash content, humidity below 10% and high volatile content, showing its potential to be pyrolysed. The calorific power of corn cob is in the same range as other biomasses already used in pyrolysis processes, with properties similar to soybean husk, rice and sweet sorghum bagasse. Thermogravimetric tests were performed in triplicate at a heating rate of 50°C / min. The results showed a shift in the degradation temperatures of the biomass components compared to other studies carried out using lower heating rates. Due to the high rate of heating used, the decomposition of cellulose and hemicellulose occurred at higher temperatures. Then, the analytical pyrolysis of the corn cob was performed. The steam composition data were determined by a micropyrolyzer coupled to a gas chromatograph and a mass spectrometer (Py-GC / MS). Among the compounds that showed the highest peak chromatographic area, acids stand out, such as acetic acid, ketones, such as 2-propanone, 1-hydroxy and phenols, such as 4-hydroxy-2-methyl acetophenone. These compounds are formed from the degradation of hemicellulose, cellulose and lignin, respectively, and with several applications for the production of chemicals.

Keywords: biomass; characterization; TGA; analytical pyrolysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura da parede celular da biomassa lignocelulósica

Figura 2 – Produção total de milho no Brasil entre 1976/77 a 2017/18 (CONAB, 2018a)

Figura 3 – Esquema simplificado dos processos de conversão da biomassa em energia e insumos químicos (adaptado de MARTINI, 2009)

Figura 4 – Sistema de Py-GC/MS usando pirolisador de microforno equipado com cromatógrafo a gás (GC) acoplado ao espectrômetro de massas (MS) com quadrupolo (SILVÉRIO et al., 2008)

Figura 5 – Curvas TG e DTG para o sabugo de milho.

Figura 6 – Curvas TG e DTG para o sabugo de milho.

Figura 7 – Curvas TG e DTG para o sabugo de milho.

Figura 8 – Composição dos produtos obtidos pela pirólise analítica do sabugo de milho

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados dos principais países produtores de milho e total mundial (em 1.000 t.) nas safras de 2000/01, 2005/06, 2010/11 e 2017/18 (adaptado de CONTINI et al., 2019).

Tabela 2 – Rendimentos típicos em peso (base seca) obtidos da madeira por diferentes tipos de processos termoquímicos (adaptado de BRIDGWATER, 2018).

Tabela 3 – Poder calorífico e densidade do sabugo de milho

Tabela 4 – Análise imediata do sabugo de milho

Tabela 5 – Análise elementar do sabugo de milho

Tabela 6 – Resultados de composição química para o sabugo de milho

Tabela 7 – Dados de degradação térmica

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TGA – Análise termogravimétrica

TG – Curva de perda percentual de massa

DTG – Derivada da curva de perda de massa

GC/MS – Cromatógrafo gasoso e espectrômetro de massas

Py-GC/MS – Pirolisador acoplado a cromatógrafo gasoso e espectrômetro de massas

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Justificativas	12
1.2	Objetivos	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	Biomassa	14
2.1.1	Sabugo de milho.....	16
2.2	Processos de conversão da biomassa	19
2.2.1	Pirólise Lenta	20
2.2.2	Pirólise Rápida.....	20
2.2.3	Torrefação	21
2.2.4	Combustão	22
2.2.5	Gaseificação	22
2.3	Pirólise Analítica	22
2.4	Bio-óleo	24
2.5	Análises Termogravimétricas	25
3	MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1	Material Utilizado e Caracterização da Biomassa	27
3.2	Análises Termogravimétricas	29
3.3	Pirólise Analítica	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1	Caracterização da biomassa	31
4.2	Análises Termogravimétricas	35
4.3	Pirólise Analítica	38
5	CONCLUSÕES.....	40
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	42
	APÊNDICE A – Tabela com % área dos principais compostos obtidos na pirólise analítica	51

1 INTRODUÇÃO

1.1 Justificativas

Nos últimos anos, a preocupação com os efluentes gasosos nocivos ao meio ambiente e a saúde humana, resultantes da queima de combustíveis fósseis, tem se intensificado. Devido aos problemas gerados pelo uso destes combustíveis, associados ao fato de se tratar de uma fonte finita de energia, a busca por fontes renováveis e menos prejudiciais a natureza tem se tornado cada vez mais necessária. Diante deste cenário, existem processos capazes de gerar produtos substituintes dos derivados de petróleo. Um desses processos inclui a utilização da biomassa, que é uma matéria residual de processos industriais e agrícolas, abundante e por isso de baixo custo (SANTANA JÚNIOR, 2013). Sendo o Brasil o terceiro maior exportador agrícola do mundo, a quantidade de biomassa residual da colheita e do processamento de produtos agropecuários com potencial energético é expressiva (AMBROSIO, 2013).

A cultura do milho se apresenta como uma fonte muito atraente para a produção de biomassa devido a grande área cultivada no Brasil, cerca de 15 milhões de hectares segundo ao CONAB (2012). A produção nacional de milho na safra 2009/2010 gerou aproximadamente 53.821 mil toneladas de biomassa residual que poderiam ter sido usadas para a produção de bioenergia, porém ficaram ociosas. Estudos anteriores apontam que a porcentagem relativa à quantidade de sabugo na composição da biomassa residual varia entre 15 a 20% (SOKHANSANJ *et al.*, 2006; VARVEL & WILHELM, 2008). Além disso a produção brasileira teve um aumento significativo nos últimos anos, segundo os dados da Companhia Nacional de Abastecimento CONAB (2018a), o incremento foi de 58,6 milhões de toneladas na safra 2007/08 para 97,8 milhões em 2016/17.

Os resíduos de biomassa podem ser convertidos em energia através de processos termoquímicos, biológicos, mecânicos e físicos. Dos processos térmicos existentes, os mais utilizados para conversão de biomassa são a combustão, a gaseificação e a pirólise, sendo este último o foco deste trabalho. A pirólise é uma técnica bastante conhecida e empregada há anos na produção de carvão, que nas últimas décadas começou a ser usada na obtenção de outros produtos químicos valiosos. O principal objetivo desse processo é a geração de produtos com densidade energética e melhores propriedades do que aquelas existentes na biomassa original (LU *et al.*, 2009). Na pirólise, os polímeros lignocelulósicos (hemicelulose, celulose e lignina) são submetidos a clivagem térmica para produzir diferentes componentes químicos que rapidamente vaporizam-se e após condensação tem-se um líquido negro

chamado de bio-óleo (LU *et al.*, 2011). O processo também produz gás, que pode ser consumido no próprio processo de pirólise e um resíduo orgânico sólido chamado *char* com algumas aplicações, desde adubo a filtros industriais. Segundo Yaman (2004) o bio-óleo gerado pode ser facilmente armazenado e transportado além de ser considerado como uma alternativa às fontes de petróleo para uma grande variedade de combustíveis e produtos químicos de alto valor agregado. Porém, a utilização do bio-óleo se torna restrita devido algumas propriedades indesejáveis presentes no líquido. Dessa forma, técnicas de upgrading são estudadas para produzir um bio-óleo de maior qualidade, mais estável e de fácil manipulação.

1.2 Objetivos

Considerando os aspectos anteriormente abordados, o objetivo geral deste trabalho foi investigar as potencialidades do sabugo de milho como matéria prima para a produção de biocombustível e produtos químicos. Desta forma, os objetivos específicos incluíram estudos do perfil de decomposição térmica da biomassa a 600°C, utilizando as técnicas de termogravimetria (TGA). Adicionalmente, testes foram conduzidos em um micropirolisador conectado a um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas para identificação dos principais compostos formados na pirólise analítica na temperatura em análise.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biomassa

O termo biomassa refere-se a toda matéria orgânica não fossilizada da terra, seja ela de origem animal, vegetal ou microorganismos, suscetível a ser transformada em energia. Produtos, subprodutos e resíduos da agricultura, resíduos sólidos biodegradáveis originados do processamento industrial e municipal, plantas aquáticas e algas fazem parte desta definição (DEMIRBAS, 2009). A biomassa possui paredes celulares formadas de microfibrilas de celulose e rodeadas por uma matriz de hemicelulose e lignina, como mostrado na Figura 1. Diferentemente da celulose e da hemicelulose, que são categorias maiores de carboidratos, a lignina é constituída por macromoléculas do tipo não-açúcar (KLASS, 1998). Além destes, ainda estão presentes na biomassa lipídeos, hidrocarbonetos, açúcares simples, água, amido, diferentes tipos de compostos fenólicos, hidratos de carbono e proteínas (SANTANA JUNIOR, 2016).

A celulose é a estrutura base das células das plantas e o seu teor varia em função da origem da planta. Ela é constituída por unidades de glicose anidra unidas numa longa molécula de cadeia linear, se tratando assim de um polímero orgânico puro. As moléculas de celulose apresentam uma grande tendência à formarem pontes de hidrogênio intra e intermoleculares (SJÖSTRÖM, 1993). Dessa forma, a celulose apresenta uma baixa reatividade par a hidrólise ácida e enzimática e é insolúvel na maioria dos solventes (DEMIRBAS, 2009).

A hemicelulose, ao contrário da celulose, é composta de várias unidades de açúcar, possuem cadeia moleculares mais curtas e ramificações das cadeias de moléculas (FENGEL & WEGENER, 1984). Derivada principalmente de cadeias de pentose, a hemicelulose mantém unidas as micelas de celulose e fibras e é parcialmente solúvel em água (DERMIRBAS, 2009). As hemiceluloses diferem em termos de composição e estrutura em coníferas e folhosas, sendo essas as que apresentam maior teor em geral (SJÖSTRÖM, 1993).

A lignina é um polímero aromático, amorfo, constituído de unidades de fenil-propano que se ligam formando uma matriz altamente complexa. Nesta matriz encontram-se diversos grupos funcionais como a hidroxila, a metoxila e a carbonila que geram elevada polaridade à macromolécula de lignina (DEMIRBAS, 2009). Este polímero está distribuído na parede secundária da célula, apresentando maior concentração na lamela média. A lignificação, nome pelo qual este processo é conhecido, é responsável pelo endurecimento das paredes celulares,

proporcionando resistência estrutural e protegendo as plantas contra a degradação (SJÖSTRÖM, 1993).

Celulose, hemicelulose e lignina possuem comportamentos térmicos diferentes que podem ser observados através de análises termogravimétricas. Os compostos se degradam em faixas distintas, porém algumas vezes sobrepostas. Segundo Wild *et al.* (2014), a decomposição da hemicelulose ocorre entre 200 e 300°C, da celulose entre 300 e 400°C e a lignina se decompõe mais lentamente, numa faixa mais ampla, entre 250 e 500°C. A lignina apresenta maior tendência à formação de produto sólido, enquanto a celulose e hemicelulose tendem a se decompor em produtos voláteis a temperaturas superiores a 300°C (DI BLASI, 1993).

A estrutura e composição da biomassa variam com a espécie ou parte da planta utilizada. Devido ao seu grande potencial, viabilidade econômica e a todos os benefícios sociais e ambientais relacionados à biomassa, ela é considerada uma das principais fontes de energia renováveis do futuro. Entre os diversos tipos de biomassa que podem ser usados como combustíveis, se destacam no Brasil, as que são provenientes da madeira, como a lenha, serragem e cavacos. Além dessas, o bagaço de cana também é muito empregado, devido à grande produção brasileira de açúcar e álcool, casca de arroz, palha, sabugo de milho, entre outros (GOMES, 2010). Apesar de conter menos carbono, mais oxigênio e um poder calorífico baixo em comparação com combustíveis fósseis sólidos, a utilização da biomassa apresenta muitas vantagens, como por exemplo, as reduzidas emissões de poluentes (DEMIRBAS, 2009). A energia gerada pela biomassa é também conhecida como “energia verde” ou “bioenergia” por se tratar de uma energia renovável. Através da fotossíntese, a energia solar é transformada em energia química possibilitando o crescimento de plantas e árvores, podendo ser liberada para o ambiente por meio de combustão direta ou indireta através de técnicas de conversão modernas.

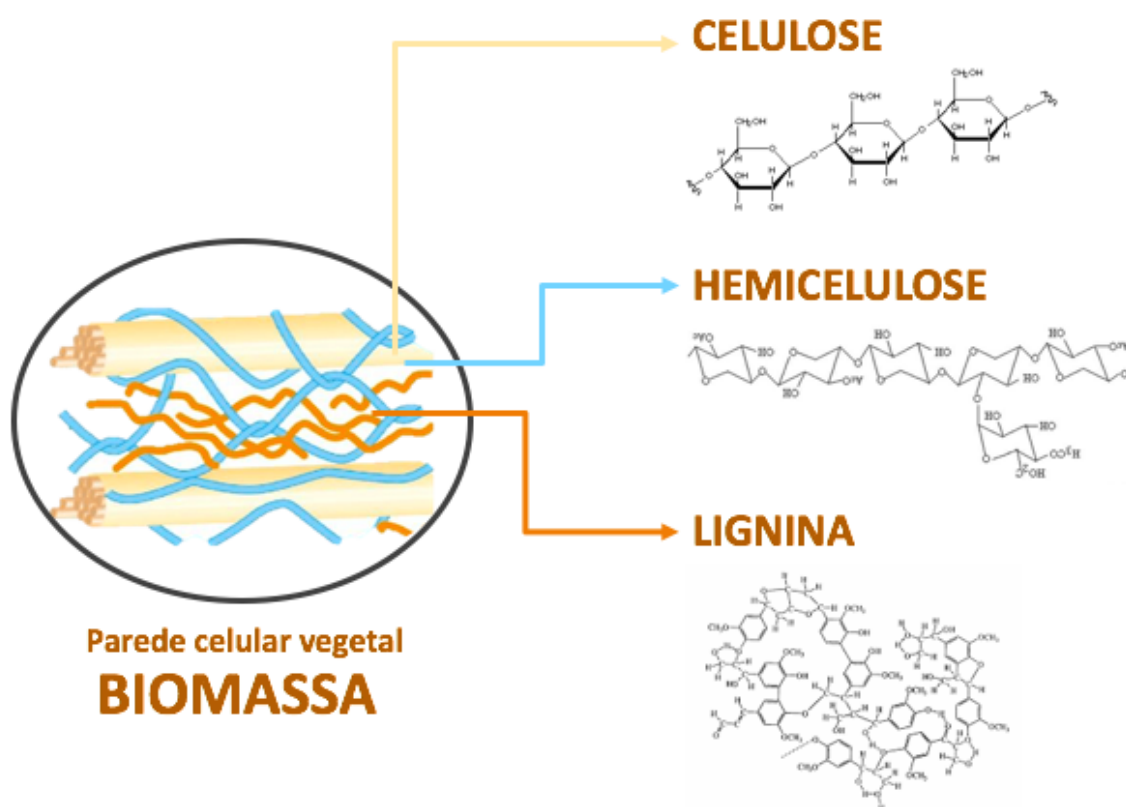


Figura 1 – Estrutura da parede celular da biomassa lignocelulósica

2.1.1 Sabugo de milho

O milho pertence à espécie *Zea mays* e é nativa do México e da América Central (DOEBLEY, 1990). O nome tem origem caribenha e significa “sustento da vida”. Atualmente o cultivo do milho acontece por toda a América e em outras partes do mundo também, em latitudes elevadas nos dois hemisférios. Pode ser cultivado desde o nível do mar até altas altitudes, demonstrando a alta capacidade genética desta espécie para poder ocupar uma gama de ambientes tão distintos (FREITAS, 2001).

Nas últimas décadas, o milho atingiu o patamar de maior cultura agrícola do mundo, excedendo a marca de 1 bilhão de toneladas, ultrapassando a produção de outros concorrentes como o arroz e o trigo. O aumento da safra de 2000/01 para a de 2017/18 foi de 82% (591 milhões para 1,076 bilhão de toneladas), consequência do uso do grão como ração animal para a produção de frangos e suínos. A produção de milho se concentra em relativamente poucos países dos quais se destacam Estados Unidos e China, que juntos representam 58,9% da produção mundial. Brasil e União Européia vêm em seguida e ao se agregarem aos dois maiores produtores mundiais, os quatro são responsáveis por 72,3% da produção mundial

(CONTINI *et al.*, 2019). Na Tabela 1 são apresentados os dados de produção dos principais países produtores de milho, segundo o USDA (2018a, 2018b).

Tabela 1 – Dados dos principais países produtores de milho e total mundial (em 1.000 t.) nas safras de 2000/01, 2005/06, 2010/11 e 2017/18 (adaptado de CONTINI *et al.*, 2019).

Países	2000/01	2005/06	2010/11	2017/18	Crescimento entre
					2000/01 – 2017/18 (%)
Estados Unidos	251.854	282.263	316.165	370.960	47,29
China	106.000	139.365	177.245	263.000	148,11
Brasil	41.536	41.700	57.400	82.000	97,42
União Européia	50.089	60.668	55.934	62.104	23,99
Argentina	15.359	15.800	25.200	32.000	108,35
Índia	12.040	14.710	21.730	28.720	138,54
México	17.917	19.500	21.058	27.450	53,21
Ucrânia	3.848	7.167	11.919	24.115	526,69
Canadá	6.827	9.332	11.714	14.100	106,53
África do Sul	8.040	6.935	10.924	13.525	68,22
TOTAL	591.365	699.739	830.767	1.076.231	81,99

Por se tratar de uma cultura fundamental para a agricultura brasileira e apresentar demanda contínua durante todo o ano, este grão é cultivado em todas as regiões do país, em mais de dois milhões de estabelecimentos agropecuários. No decorrer dos anos, houve mudanças na sua forma de cultivo, reduziu-se a cultura de subsistência de pequenos produtores e aumentou-se o seu papel na agricultura comercial eficiente, com deslocamento geográfico e temporal da produção. A produção de milho no Brasil ocorre em diferentes épocas devido às condições climáticas das regiões. O cultivo de verão, ou primeira safra, é o semeio concentrado na primavera/verão e predomina na maioria das regiões produtoras, exceto nas regiões Norte e Nordeste. Na região Centro-Sul do Brasil, o cultivo do milho acontece após a colheita da soja, com semeio concentrado no verão/outono e é denominado de safrinha. Na primeira safra (safra verão), Minas Gerais se destaca como o maior produtor, enquanto na segunda safra (safra inverno ou safrinha), o Mato Grosso é o responsável pela maior produção (EMBRAPA, 2015).

O aumento da produção brasileira dos últimos anos pode ser visualizada na Figura 2. Segundo os dados da Companhia Nacional de Abastecimento CONAB (2018a), o incremento foi de menos de 20 milhões de toneladas na safra 1976/77 para 97,8 milhões em 2016/17. O milho pode ser considerado uma planta multifuncional promissora, que possui alto valor econômico e ainda é capaz de fornecer uma ampla gama de produtos renováveis, como *commodities* industriais, alimentos e ração animal (RANUM *et al.*, 2014). Juntamente com a soja, o milho é insumo básico para a avicultura e a suinocultura, mercados geradores de receita para o país e principais responsáveis pelo crescimento na produção do grão. Esta cultura e o processamento de seus resíduos também podem ser considerados para melhorar a produção global de biocombustíveis e insumos químicos por meio de processos de conversão termoquímica como a pirólise (LIANG *et al.*, 2014).

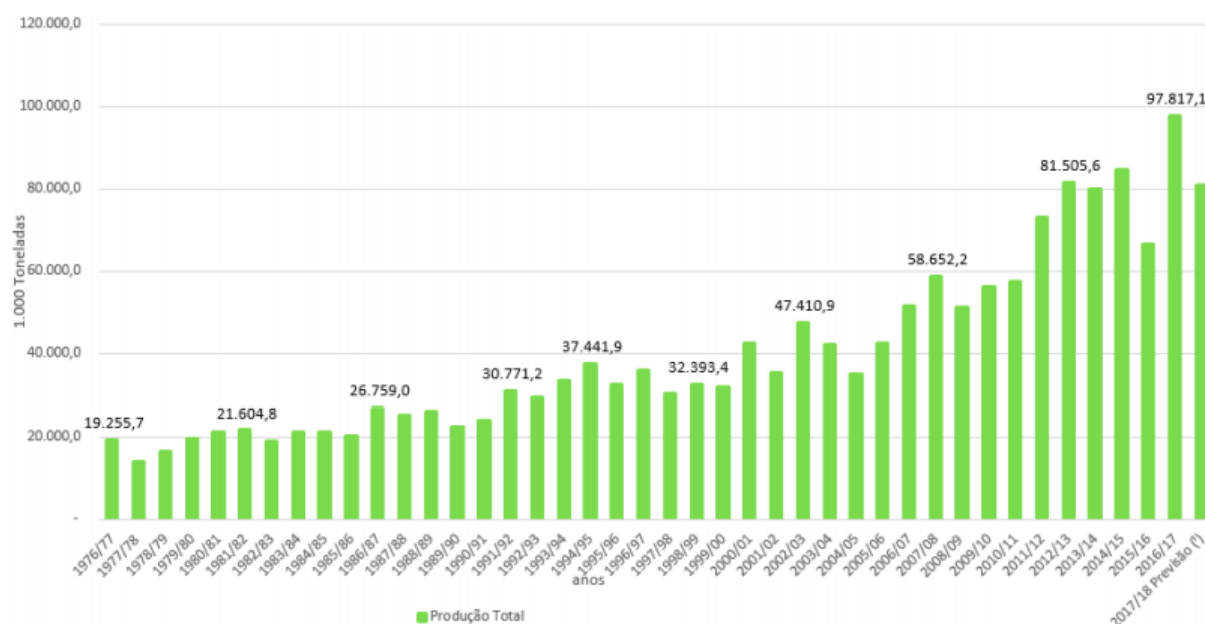


Figura 2 – Produção total de milho no Brasil entre 1976/77 a 2017/18 (CONAB, 2018a).

Além da grande área cultivada no Brasil, o milho se destaca pela alta produção de biomassa residual (MOURAD *et al.*, 2004). Segundo a CONAB (2012) a produção nacional de milho na safra 2009/2010 gerou aproximadamente 53.821 mil toneladas de biomassa residual que ficou no campo de cultivo. Estudos da composição da biomassa residual indicam que, destes resíduos, de 15 a 20% correspondem aos sabugos (SOKHANSANJ *et al.*, 2002). A utilização desta biomassa residual para fins energéticos é extremamente relevante, considerando tanto a esfera ambiental quanto a esfera econômica, pois reduz os impactos

ambientais gerados pelo cultivo do milho e concomitantemente favorece a criação de um mercado que irá absorver esse resíduo abundante e de baixo custo.

2.2 Processos de conversão da biomassa

É possível obter energia de uma fonte de sólidos que apresentam carbono e matéria orgânica em sua composição através de diferentes processos, transformando sua energia química em formas mais relevantes, como energia térmica e elétrica. Existem alguns fatores que influenciam a escolha do processo de conversão a ser utilizado, como o tipo da matéria prima utilizada, a quantidade disponível, a forma da energia final desejada, normas ambientais e viabilidade econômica. Na maioria dos casos, a forma como a energia será utilizada é o fator principal na determinação do tipo de processo (MCKENDRY, 2002). Na Figura 3, é possível visualizar alguns dos processos de conversão da biomassa existentes.

Os processos de conversão termoquímica são aqueles que transformam a biomassa por meio de tratamentos térmicos. Eles são divididos em processos por craqueamento térmico, onde não há ação de agentes oxidantes, causando a degradação do material orgânico (como a pirólise e a torrefação), e processos nos quais ocorrem reações heterogêneas de oxidação e redução entre a biomassa e gases como O_2 , CO_2 , H_2 e H_2O (como a combustão e a gaseificação) (MAIOLI, 2016).

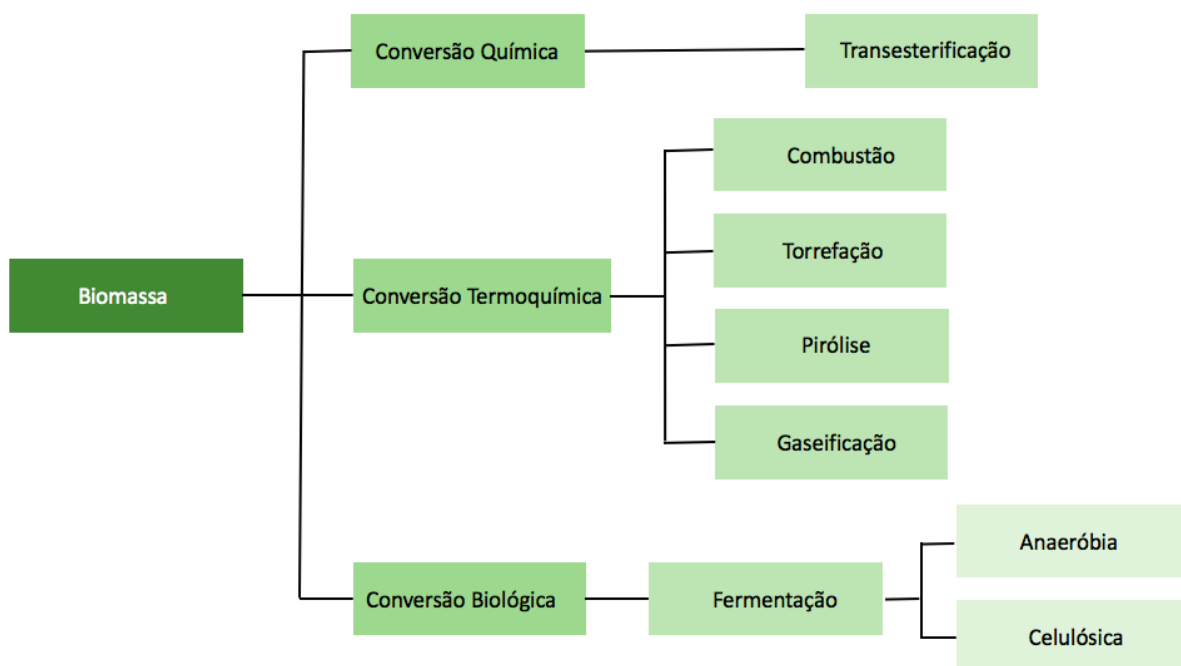


Figura 3 – Esquema simplificado dos processos de conversão da biomassa em energia e insumos químicos (adaptado de MARTINI, 2009).

2.2.1 Pirólise Lenta

A pirólise é um processo de decomposição térmica que opera em condições anaeróbicas onde os constituintes da biomassa são decompostos em vapores e gases que geralmente sofrem reações secundárias dando origem a um amplo espectro de produtos. As condições em que ocorrem o processo têm grande impacto no seu desempenho e nos produtos gerados, isso inclui a matéria prima usada, a temperatura de reação, aditivos, catalisadores, tempo de permanência e pressão. Sempre são produzidos três produtos durante a pirólise, porém o ajuste dos parâmetros utilizados determina a proporção dos produtos formados e a classificação do processo, sendo os mais comuns a pirólise lenta e a pirólise rápida (MOHAN *et al.*, 2006). Este processo de conversão termoquímica é considerado um dos mais promissores pela sua capacidade de transformar a biomassa lignocelulósica em produtos químicos valiosos como o bio-óleo (LU *et al.*, 2009).

A pirólise lenta, é usada a milhares de anos na produção de carvão e produtos químicos. No processo de pirólise lenta tradicional a biomassa (geralmente de madeira) é aquecida lentamente a temperaturas entre 300 e 400°C e o tempo de residência varia de 5 a 30 minutos (BRIDGWATER, 2003). A utilização de temperaturas mais baixas e tempos mais longos de permanência favorecem a produção de carvão vegetal e gás não condensável à medida em que as reações secundárias se completam (TRIPATHI *et al.*, 2016).

2.2.2 Pirólise Rápida

Nos últimos 40 anos, desenvolveu-se a pirólise rápida que opera a altas taxas de aquecimento de partículas, a temperaturas em torno de 500°C e tempos de permanência de vapor quente muito curtos, inferiores a 2 segundos (BRIDGWATER, 2003). Neste processo a biomassa se decompõe rapidamente gerando principalmente vapores e aerossóis que após o resfriamento se condensam rapidamente e formam um líquido marrom escuro, referido como bio-óleo que tem um poder calorífico aproximado de metade do óleo combustível convencional (MOHAN *et al.*, 2006). Estima-se que o processo fornece rendimentos líquidos altos de até 75%. A capacidade da pirólise rápida para produzir um produto líquido é de especial interesse comercial uma vez que este líquido pode ser facilmente armazenado e transportado (BRIDGWATER, 2003). Segundo Santana Júnior (2013), o resfriamento rápido no processo é de extrema relevância para a condensação dos vapores condensáveis e redução da ocorrência de reações secundárias.

A Tabela 2 abaixo mostra as distribuições dos produtos obtidos a partir de diferentes tipos de pirólise, mostrando uma considerável flexibilidade de alteração das condições do processo.

Tabela 2 – Rendimentos típicos em peso (base seca) obtidos da madeira por diferentes tipos de processos termoquímicos (adaptado de BRIDGWATER, 2018).

Condições		Líquido (%)	Char (%)	Gás (%)
Pirólise Rápida	Aprox. 500°C curto tempo de residência	75	12	13
Pirólise Intermediária	Aprox. 400°C Tempo de residência moderado	40	40	20
Pirólise lenta (Carbonização)	Aprox. 400°C Tempo de residência muito longo	30	35	35
Gaseificação (Alotérmica)	Entre 750°C e 900°C Tempo de residência curto	mínima	2	98
Torrefação	Entre 250°C e 300°C Tempo de residência longo	0	70-80	15

2.2.3 Torrefação

A torrefação é um processo termoquímico em que a biomassa é lentamente aquecida a temperaturas entre 200°C e 300°C. O processo acontece em condições atmosféricas, na ausência total ou parcial de oxigênio e utilizando baixas taxas de aquecimento, de forma a reter no próprio produto os voláteis de maior valor calorífico (BERGMAN *et al.*, 2005). O produto gerado é um material intermediário entre a biomassa e o carvão, com altos rendimentos energéticos. Este processo modifica a estrutura química da biomassa aumentando seu teor de carbono e reduzindo o teor de oxigênio (BASU, 2013). As reações de decomposição melhoram significativamente a mobilidade da biomassa à medida que esta fica completamente seca e perde sua estrutura tenaz e fibrosa. Além disso, sua natureza higroscópica é alterada de modo a se tornar um material hidrofóbico (BERGMAN; KIEL, 2005).

2.2.4 Combustão

Define-se combustão como sendo a oxidação completa do combustível. Este termo pode ser usado para se referir tanto a reação heterogênea entre o oxigênio e o carvão quanto às reações homogêneas entre o oxigênio e os gases combustíveis produzidos nos processos de pirólise e gaseificação (DUFFY, 2012). O processo de combustão de biomassa possui numerosas finalidades, pois gera calor que pode ser usado como fonte para processos. O calor produzido pode ser utilizado para aquecimento industrial ou residencial a partir de fogões ou fornos e também na alimentação de caldeiras para produção de vapor para ser usado em turbinas à vapor gerando eletricidade.

Ainda que seja possível queimar qualquer tipo de biomassa, apenas biomassas com teor de umidade menor que 50% tornam o processo de combustão viável, caso contrário é necessário que o material passe por um processo de secagem. Para biomassas com elevado teor de umidade, processos de conversão biológica são mais indicados (MCKENDRY, 2002).

2.2.5 Gaseificação

De acordo com Duffy (2012), define-se gaseificação como sendo a degradação térmica do combustível na presença de um agente oxidante. Este processo necessita de um agente de gaseificação para ocorrer podendo ser utilizado para isso gases, como ar, oxigênio, vapor ou uma mistura destes, ou água supercrítica. Essa escolha influencia diretamente no poder calorífico e na composição do gás produzido (BASU, 2013).

A gaseificação também pode ser denominada de pirólise por oxidação parcial e faz referência às reações heterogêneas entre o carvão, produzido no processo de pirólise, e outros reagentes que não o oxigênio, como o CO_2 e H_2O (DUFFY, 2012). Sendo assim, a gaseificação nada mais é do que a conversão da biomassa em uma mistura de gasosa através da oxidação parcial da matéria prima que ocorre a altas temperaturas (geralmente entre 800°C e 1100°C) (GRØNLI, 1996).

2.3 Pirólise Analítica

O estudo do processo de pirólise pode ser realizado utilizando dois principais métodos: a pirólise aplicada, na qual o foco principal é a produção de todos os compostos que caracterizam esta técnica (sólidos, líquidos e gases), e a pirólise analítica, que tem como objetivo analisar e identificar os produtos voláteis obtidos na degradação térmica da matéria orgânica. Trata-se de uma técnica analítica e investigativa para avaliar preliminarmente as

características de uma determinada biomassa a partir de sua decomposição térmica na ausência de oxigênio utilizando uma taxa de aquecimento muito alta a fim de evitar a ocorrência de reações secundárias (AKALIN & KARAGÖZ, 2014).

A pirólise analítica, ou micropirólise, é feita com o uso de um micropirolisador acoplado a um cromatógrafo gasoso e um espectrômetro de massas (Py-GC/MS), que realiza a análise direta da biomassa. Com o auxílio de um gás inerte, os voláteis são arrastados para a coluna onde são identificados com a ajuda de uma biblioteca de detector de massa (SANTANA JUNIOR, 2013). Os produtos não condensáveis e o *char* não são analisados pela micropirólise. Apesar do sistema Py-GC/MS não possibilitar a coleta dos produtos, a técnica GC/MS fornece a área de pico cromatográfica de cada composto volátil, que é considerada proporcional à sua quantidade (MELLIGAN *et al.*, 2012).

A cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa é responsável pela separação, identificação e quantificação dos produtos gerados (CARVALHO *et al.*, 2015). A quantidade relativa dos produtos obtidos na pirólise é indicativo da abundância relativa dos componentes presentes na biomassa. Isto pode influenciar as propriedades do bio-óleo obtido e consequentemente suas aplicações. Logo, a pirólise analítica é uma técnica extensivamente utilizada e eficiente para obter informações sobre a composição da biomassa utilizada, bem como os potenciais produtos que podem ser formados no processo. A partir deste estudo, é possível investigar a origem e a formação dos produtos, permitindo a compreensão dos mecanismos e a cinética associada à decomposição térmica da biomassa (WARE, 2013). A simplicidade no preparo das amostras, a pequena quantidade necessária e o curto tempo de realização das análises são algumas vantagens da utilização da pirólise analítica (MEIER; FAIX, 1992).

A micropirólise corresponde a uma condição experimental otimizada do processo de pirólise. O pirolisador empregado na pirólise analítica possibilita observar como a variação nos parâmetros do processo (tempo, temperatura de reação, taxa de aquecimento, fluxo e composição do gás de arraste) influenciam nos produtos formados e minimiza a ocorrência das reações secundárias às quais o processo estaria sujeito se fosse realizado em planta piloto (resultantes do tempo de residência do equipamento, pressão parcial dos vapores e gradientes de temperatura) (OLIVEIRA, 2015). A percepção de como o material lignocelulósico se comporta diante de diferentes condições operacionais é essencial para avaliar a viabilidade do seu uso como combustível orgânico (CARVALHO, 2016).

A Figura 4 mostra um desenho esquemático do acoplamento do pirolisador (Py) ao sistema GC/MS. O corpo do pirolisador é uma pequena câmara que é aquecida a uma temperatura entre 200°C e 250°C de modo a evitar que os voláteis se condensem nas paredes (MOLDOVEANU, 2005). Ele possui uma sonda que apresenta um filamento helicoidal de platina em sua extremidade possibilitando o aquecimento da amostra. Por meio de um fluxo de gás inerte (geralmente hélio), os voláteis fluem através da câmara e são arrastados para o GC/MS.

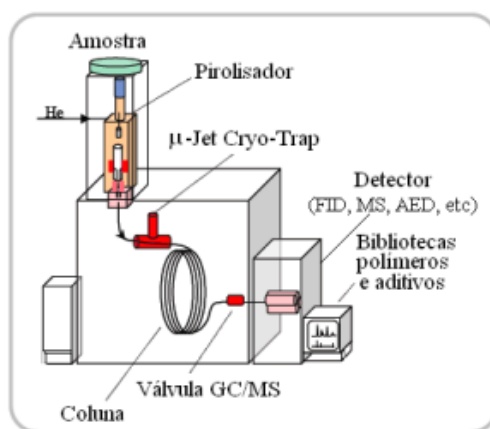


Figura 4 – Sistema de Py-GC/MS usando pirolisador de microforno equipado com cromatógrafo a gás (GC) acoplado ao espectrômetro de massas (MS) com quadrupolo (SILVÉRIO *et al.*, 2008)

2.4 Bio-óleo

O produto líquido obtido no processo de pirólise recebe o nome de bio-óleo, um combustível renovável de coloração escura quase preta, considerado como um possível substituto de combustíveis derivados do petróleo, que pode também ser utilizado para a produção de uma ampla quantidade de produtos químicos de alto valor agregado (YAMAN, 2004). O bio-óleo pode ser utilizado em caldeiras industriais, como combustível para a gaseificação, ou como insumo químico na produção de aromatizantes alimentares, resinas e fertilizantes (BRIDGWATER, 2003). Trata-se de uma mistura complexa de centenas de compostos como ácidos, álcoois, fenóis, aldeídos, ésteres, cetonas e compostos aromáticos (HUBER *et al.*, 2006). Estes compostos apresentam peso molecular que variam de 18 a 5000 g/mol (LU *et al.*, 2009). A viscosidade do bio-óleo pode variar de 25 a 1000 cP, dependendo da porcentagem de água que compõe o combustível e da quantidade de componentes leves em sua composição (BRIDGWATER, 2012).

O bio-óleo é rico em compostos oxigenados, desta forma, apresenta uma natureza polar e não se mistura com hidrocarbonetos com facilidade (CARVALHO, 2016). Outro componente abundante no bio-óleo é água, cujo teor varia entre 15 e 30% em peso e não pode ser removida usando técnicas convencionais, como destilação. A aparência do bio-óleo é geralmente homogênea, porém ele possui estruturas microscópicas multifásicas (LU *et al.*, 2009). Entretanto, a depender da biomassa, do reator de pirólise utilizado e das condições do processo (temperatura, taxa de aquecimento, etc.) o bio-óleo obtido pode apresentar características muito variadas.

Apesar das vantagens em relação aos combustíveis oriundos do petróleo, o bio-óleo apresenta propriedades indesejáveis que afetam de forma negativa seu uso como combustível. Devido ao seu alto teor de oxigênio, o produto apresenta baixo poder calorífico (varia de 14 a 18 MJ/kg) e instabilidade que, ao longo do tempo, aumentam sua viscosidade. O composto também pode conter até 3% em sólidos, chamados de *char* (LU *et al.*, 2009). Além disso, o bio-óleo possui um pH baixo, que varia entre 2 e 4, tornando-o corrosivo (VENDERBOSCH e PRINS, 2010). Dessa forma, o bio-óleo tem aplicações limitadas e ainda que seja uma alternativa com grande potencial, seu uso apresenta desafios. Atualmente já são estudados técnicas de melhoramento do bio-óleo como a filtração, adição de solventes, hidrotratamento e craqueamento catalítico (BRIDGWATER, 2012). Menezes *et al.* (2019) estudaram a utilização de catalisadores ácidos (zeólitas) no aprimoramento do bio-óleo visando reduzir a formação de compostos oxigenados.

2.5 Análises Termogravimétricas

A análise termogravimétrica ou termogravimetria é uma técnica muito utilizada para estimar os parâmetros cinéticos da pirólise e da combustão, como a energia de ativação, as constantes da reação e o fator pré-exponencial, além de possibilitar o estudo dos efeitos da temperatura e os vários mecanismos de reação que ocorrem no processo (MIRANDA, 2011). Segundo Mothé e Azevedo (2002), este método se baseia na variação de massa da amostra, decorrente de uma transformação física e química em função do tempo e da temperatura.

O analisador termogravimétrico é o equipamento utilizado na análise. Ele é composto por uma balança de precisão e um forno onde a amostra é aquecida a uma taxa controlada sob atmosfera previamente estabelecida, sendo a temperatura do forno controlada para aumentar linearmente com o tempo (CAMARGO, 2006). Termopares, balança, sensor calorimétrico,

medidor de deslocamento e detector de gás são alguns dos componentes que constituem o sistema responsável por monitorar as modificações pelas quais a amostra passa durante a degradação térmica. As informações coletadas durante o processo são registradas em curvas de perda de massa/termogravimétrica derivada (TG/DTG) (MATOS & MACHADO, 2004).

A termogravimetria dinâmica é o tipo de análise termogravimétrica mais comum para investigar e caracterizar o perfil de degradação da biomassa e seus componentes (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002). A velocidade das reações químicas durante a liberação de substâncias voláteis e combustão da biomassa dependem fortemente da temperatura do meio (MIRANDA, 2011). Geralmente, estuda-se a degradação térmica da biomassa utilizando modelos matemáticos que tentam representar os processos de emissão de substâncias voláteis e combustão da matéria, isso é possível através do conhecimento dos parâmetros cinéticos. A estrutura e composição dos constituintes dos processos que ocorrem durante a pirólise são informações que podem ser determinadas a partir desses parâmetros (CONESA & DOMENE, 2011).

O estudo cinético do processo auxilia o entendimento de como a decomposição térmica ocorre por meio das características dos parâmetros fornecidos pela modelagem cinética. Essa informação é de grande importância para a otimização da pirólise, aumentando a formação de produtos valiosos e inibindo a formação de compostos indesejáveis (CONESA & DOMENE, 2011). Segundo Miranda (2011), interpreta-se a pirólise como a degradação térmica que depende de um número reduzido de frações discretas, que possuem cinéticas próprias e bem definidas. A maior fração se assemelha à celulose e as frações menores possivelmente representam estágios sucessivos na degradação térmica da lignina e hemicelulose.

A caracterização físico-química do material a ser estudado permite um maior entendimento das reações que ocorrem no processo de pirólise e termogravimetria.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Material Utilizado e Caracterização da Biomassa

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizada uma amostra de sabugo de milho fornecida pela empresa JC Rações, sendo esta a biomassa a ser estuada. Antes de ser utilizado nos testes, os sabugos foram moídos em um moinho de facas do tipo Willey (modelo SL-31). O material utilizado, tanto nas análises termogravimétricas quanto na pirólise analítica, foi a fração passante pela peneira granulométrica de 60 mesh. Além da análise do poder calorífico, foram realizados testes de análise imediata, análise elementar, análise de composição química e densidade para caracterizar o sabugo de milho.

A caracterização da biomassa é uma etapa importante no estudo das potencialidades da matéria-prima como fonte energética. Uma grande concentração de lignina na biomassa promove uma maior formação de sólidos, por exemplo, sendo esta uma condição indesejável quando o objetivo é a geração de bio-óleo como produto principal (SILVA & ATAÍDE, 2019). Sendo assim, é fundamental entender como as propriedades físicas do material orgânico influenciam nas propriedades do bio-óleo que será produzido.

O poder calorífico superior do material é definido como a quantidade de energia liberada pela queima da biomassa, desde que a água proveniente desta combustão esteja em estado líquido (volume constante). Esta é uma propriedade importante na determinação da qualidade de um combustível uma vez que a umidade influencia negativamente na quantidade de calor liberado durante a queima (LIMA, 2010). A determinação do poder calorífico foi feita com base na norma ABNT NBR 8633/84 (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1984). Primeiramente as amostras foram secas em estufa a 105°C e em seguida foi realizada a análise em um calorímetro da marca IKA, modelo C200.

A análise imediata refere-se à determinação da umidade, do teor de materiais voláteis, teor de carbono fixo e teor de cinzas da biomassa. O teor de umidade foi determinado em base seca pesando-se 1 g da amostra em um cadinho sem tampa. Em seguida, a amostra foi colocada em estufa a $105 \pm 1^\circ\text{C}$ durante vinte e quatro horas. Decorrido este tempo, a amostra foi retirada da estufa e colocada em um dessecador para pesagem após o resfriamento (CARVALHO, 2016).

Para a determinação do teor de materiais voláteis, foi colocado 1 g de amostra seca em um cadinho previamente seco e tarado. O cadinho contendo a amostra foi então colocado em uma mufla previamente aquecida a $900 \pm 10^\circ\text{C}$ onde permaneceu por 7 minutos. Em seguida,

a amostra foi retirada, resfriada no dessecador e a massa final foi determinada. O teor de voláteis foi calculado por diferença entre as massas inicial e final (CARVALHO, 2016).

O teor de cinzas foi determinado utilizando uma amostra de 1 g do sabugo de milho, isento de umidade, que foi colocada em um cadinho com tampa previamente seco e tarado. O cadinho com a amostra foi disposto no interior de uma mufla previamente aquecida a $700 \pm 10^\circ\text{C}$ onde permaneceu até a completa decomposição da amostra. Em seguida, a amostra foi retirada da mufla, resfriada no dessecador e as massas finais foram determinadas (CARVALHO, 2016). O teor de carbono fixo foi determinado por diferença entre 100% e a soma dos teores de umidade, materiais voláteis e cinzas.

A análise elementar permite a determinação dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio da amostra. O procedimento foi realizado utilizando o equipamento fabricado pela Perkin Elmer, Elemental Analyser 2400 CHNS. Em um cadinho de estanho, foram colocadas aproximadamente 2 mg da biomassa. O conjunto foi conduzido ao carrossel do equipamento onde utilizou-se gás hélio para o arraste e oxigênio para ignição. A temperatura do tubo de combustão foi de 925°C . Em seguida, os gases foram arrastados para o tubo de redução, separados por uma coluna de dessorção e identificados por detector de condutividade térmica. Finalmente, os elementos foram determinados em porcentagem (SANTANA JÚNIOR, 2018).

A análise de composição química refere-se a análise das fibras lignocelulósicas do sabugo de milho e determina as porcentagens de celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos da biomassa. Esta análise foi realizada no Laboratório de Análises Bromatológicas LaborNutri utilizando a metodologia proposta por Moraes *et al.* (2010) no Documentos 236 da Embrapa.

A densidade real do sabugo de milho foi determinada utilizando um picnômetro a gás da marca Micromeritics, modelo Accupyc 1331, tendo hélio com inerte. Este equipamento determina o volume da amostra a partir da mudança de pressão observada no gás hélio, que se expande de uma câmara contendo a amostra para a outra sem amostra. Conhecendo-se a massa da amostra, determina-se a sua densidade real, calculada pela razão entre a massa da amostra e o volume que ela ocupa (SANTANA JÚNIOR, 2018). Para esta análise, a amostra foi mantida em estufa a 105°C durante 24 horas para retirada da umidade.

3.2 Análises Termogravimétricas

As análises termogravimétricas da biomassa estudada foram feitas em analisador termogravimétrico modelo TGA/DTA DTG-60H da Shimadzu, equipado com uma balança analítica com sensibilidade de 10^{-6} g e apresenta sensibilidade de $0,1^{\circ}\text{C}$ para as medidas de temperatura. As medidas foram realizadas usando nitrogênio como gás de purga com vazão de 30 mL/min. Amostras de aproximadamente 6 mg foram analisadas nos testes.

Inicialmente, o material foi aquecido a 100°C usando a taxa máxima de operação do equipamento, $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$, e essa temperatura foi mantida por 30 minutos com o objetivo de eliminar a umidade da amostra. Após a secagem, o material foi aquecido até 900°C usando a mesma taxa de aquecimento. O procedimento foi repetido outras duas vezes. Os dados de massa, tempo e temperatura coletados foram registrados usando o software do equipamento, gerando dados de perda de massa (TG). Através do software Scilab, também foi obtida a perda diferencial de massa (DTG). Dados referentes aos primeiros 30 minutos de reação não foram processados, desta forma, as variações de massa devido à perda de água foram desconsideradas.

As análises foram realizadas no Laboratório de Processos de Separação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

3.3 Pirólise Analítica

A pirólise rápida do sabugo de milho foi realizada em um micropirolisador CDS 5200. Uma amostra de 1 μg foi inserida em um tubo capilar de quartzo, juntamente com lã de vidro. O gás inerte usado no procedimento foi Hélio 5.0 (pureza 99.999) e a taxa de aquecimento empregada foi de $20^{\circ}\text{C}/\text{ms}$. A temperatura adotada para a pirólise foi de 600°C , temperatura dentro da faixa usual para a pirólise de biomassa e a pressão utilizada foi de 7 atm (CARVALHO, 2016). A resistência do pirolisador permaneceu aquecida por 10 segundos após atingida a temperatura final e para garantir a reprodutibilidade dos resultados as análises foram realizadas em triplicata.

Os produtos obtidos na micropirólise foram analisados por cromatografia gasosa e espectrometria de massa utilizando o equipamento GC/MS QP 2010 Plus da Shimadzu. A coluna capilar Rtx-1701 utilizada para a separação dos componentes presentes nos vapores possui 60 metros de comprimento, 0,25mm de diâmetro e 0,25 μm de espessura do filme. Gás hélio com elevado grau de pureza foi utilizado como gás de arraste com fluxo na coluna de 1mL/min. A interface do pirolisador foi programada para permanecer a 75°C na condição de

stand by e ser aquecida a 300°C no momento da pirólise; após o aquecimento a temperatura de 300°C foi mantida por 1 minuto. A linha de transferência pirolisador/GC e a válvula do pirolisador permaneceram a 280°C.

Durante as análises, a temperatura do injetor foi mantida a 250°C, a temperatura de interface a 270°C e a fonte de ionização permaneceu em 275°C. A razão de Split empregada foi de 1:90 e programação da temperatura usada no forno do cromatógrafo foi inicialmente 45°C por 4 minutos seguida de aquecimento até 280°C. A taxa de aquecimento foi de 3°C/min. Os dados coletados foram processados com o auxílio da biblioteca de compostos NIST Versão 05 e apenas compostos com índice de similaridade maior que 80% foram registrados, seguindo procedimento similar ao adotado em trabalhos anteriores (CARDOSO & ATAÍDE, 2013).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da biomassa

A amostra de sabugo de milho utilizada neste trabalho foi a mesma estudada por Silva e Ataíde (2019). Os resultados da caracterização do material foram apresentados pelos autores no trabalho “*Caracterização do sabugo de milho e composição do bio-óleo produzido no processo de pirólise rápida em reator de leito fluidizado borbulhante*” e publicados nos anais do XXXIX Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados.

Na Tabela 3 são apresentados os resultados das análises de poder calorífico e densidade real do sabugo de milho determinados por Silva e Ataíde (2019) em comparação com valores encontrados na literatura.

Tabela 3 – Poder calorífico e densidade do sabugo de milho.

	Poder Calorífico (MJ kg⁻¹)	Densidade real (kg m⁻³)
Experimental	19,28	1541,90 ± 2,5
Literatura	19,32	1480,00

O valor de poder calorífico obtido por Silva e Ataíde (2019) foi igual a 19,28 MJ/kg, resultado semelhante ao encontrado por Salazar *et al.* (2005). O valor apresentado é condizente com outros resultados encontrados na literatura para outras biomassas lignocelulósicas com propriedades similares ao sabugo de milho. A casca de soja apresenta um poder calorífico superior de 17,73 MJ/kg (SANTANA JÚNIOR *et al.*, 2016), o bagaço de sorgo sacarino 19,05 MJ/kg (CARVALHO *et al.*, 2017) e 18,06 MJ/kg para a casca de arroz (RAMBO *et al.*, 2015). O poder calorífico do sabugo de milho apresentado neste trabalho se encontra na mesma faixa de outras biomassas e indica que o uso desta biomassa proporciona um maior rendimento térmico no processo de pirólise (SANTANA JÚNIOR, 2013).

A densidade do sabugo de milho utilizada neste trabalho resultou em um valor um pouco maior em relação à densidade de 1489,00 kg/m³ obtida por Ramos (2013) para a mesma biomassa. Esta diferença pode ser resultante do tamanho da partícula utilizada em cada estudo, como verificado por Vieira *et al.* (2010). De acordo com o autor, a densidade diminui com o aumento das partículas devido ao menor volume de micro-poros. Além disso, o teor de cinzas também interfere na densidade do material. Partículas menores têm maior área superficial e consequentemente, maior teor de cinzas (VIEIRA *et al.*, 2010).

Na Tabela 4 são apresentados os resultados de análise imediata do sabugo de milho obtidos por Silva e Ataíde (2019)

Tabela 4 – Análise imediata do sabugo de milho.

Análise Imediata	Porcentagem (%)
Umidade	7,09
Materiais Voláteis	83,11
Cinzas	1,60
Carbono Fixo	15,27

Observa-se na Tabela 4 que o sabugo de milho possui elevado teor de materiais voláteis (83,11%) e de carbono fixo (15,27%) e baixo teor de cinzas (1,60%). Estes valores estão bem próximos aos obtidos por García *et al.* (2012), que foram 7,00% de umidade, 83,00% de materiais voláteis, 2,40% de cinzas e 14,60% de carbono fixo.

Esses resultados indicam esta biomassa como uma fonte de alto potencial na produção de bio-óleo uma vez que materiais com alto teor de cinzas tendem a apresentar grande quantidade de sílica (SiO_2), considerada uma adversidade na obtenção de um produto de qualidade produzido a partir de resíduos agrícolas (BUTLER *et al.*, 2011). Além disso, segundo Demirbas (2002), alto teor de cinzas não é desejável, pois afeta diretamente o poder calorífico da biomassa. A grande quantidade de materiais voláteis encontrada é um ponto positivo, pois eles são compostos pelos gases que formarão predominantemente o bio-óleo e são decorrentes principalmente da decomposição da celulose e hemicelulose (SILVA e ATAÍDE, 2019). Biomassas com alto teor de voláteis têm maior facilidade de queima.

O carbono fixo corresponde ao sólido residual do processo de volatilização da biomassa excluindo as cinzas. É produzido principalmente pela decomposição da lignina, favorecendo a produção de carvão (SILVA e ATAÍDE, 2019). O teor de umidade do material estudado apresenta-se dentro do limite desejável de 10% para biomassas que serão submetidas ao processo de pirólise. A umidade constitui um fator de grande importância, já que uma umidade elevada não proporciona a volatilização rápida da biomassa (MIRANDA, 2011). Quanto maior o valor da umidade presente na biomassa, menor será seu poder calorífico e mais energia será necessária para iniciar o processo de queima, pois grande parte da energia

será destinada à vaporização da água e menos energia será fornecida para a reação endotérmica (VIEIRA, 2012).

A Tabela 5 apresenta os resultados da análise elementar do sabugo de milho, que fornece os principais elementos constituintes e sua proporção na amostra utilizada.

Tabela 5 – Análise elementar do sabugo de milho.

Análise Elementar	Porcentagem (%)
Carbono (C)	42,75
Hidrogênio (H)	5,64
Nitrogênio (N)	1,21
Enxofre (S)	0,06
Oxigênio (O)	50,34
O/C molar	0,88
H/C molar	1,58

Os resultados mostram que o sabugo de milho possui o oxigênio como principal componente. O teor de oxigênio mais elevado indica que a biomassa terá uma maior reatividade térmica (HAYKIRI-ACMA e YAMAN, 2008). Os valores de carbono, hidrogênio e oxigênio obtidos foram semelhantes aos encontrados na literatura, que foram de 43,8%, 6,5% e 47,8% respectivamente (CARRIER *et al.*, 2013). A elevada porcentagem de carbono indica o sabugo de milho como uma fonte de energia viável. Yu *et al.* (2012) afirmam que o elevado teor de carbono contribui na maior eficiência da combustão, pois libera maior energia.

As razões O/C e H/C fornecem importantes informações sobre o potencial uso da biomassa como combustível. Os resultados foram próximos aos obtidos por Carrier *et al.* (2013), que obteve 0,82% para a razão O/C e 1,78% para a razão H/C. De acordo com McKendry (2002), quanto maiores estes valores, menor será o valor energético de um combustível, pois as ligações entre carbono e oxigênio e carbono e hidrogênio possuem quantidade inferior de energia em comparação às ligações entre carbonos. Dados encontrados na literatura mostram que madeiras apresentam razão O/C na faixa de 0,75 a 1,50, para

determinado teor de hidrogênio, enquanto a razão O/C de combustíveis como o carvão e o alcatrão variam de 0 a 0,30 para certa faixa de hidrogênio (AHMAD e SUBAWI, 2013).

O baixo teor de nitrogênio obtido, apesar de superior ao encontrado por Carrier *et al.* (2013), que foi de 0,3%, é satisfatório visto que grandes quantidades deste elemento implicam em impactos ambientais e poluição do ar em decorrência da formação de óxidos de nitrogênio (NO_x) e ácido nítrico (MUNALULA e MEINCKEN, 2009). Rambo *et al.* (2015) aponta que altas concentrações de nitrogênio também reduzem o rendimento de hidrocarbonetos durante a conversão termoquímica. A porcentagem de enxofre do sabugo de milho também ficou próxima à obtida por Carrier *et al.* (2013), que foi de 0,0%. Nitrogênio e enxofre são derivados das proteínas residuais do crescimento de uma célula e é comum que biomassas apresentem pequenas quantidades destes elementos (HELL, 1997).

Na Tabela 6, podem ser verificados os dados de análise de composição química da biomassa, que indicam as porcentagens de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos.

Tabela 6 – Resultados de composição química para o sabugo de milho.

Composição Química	Porcentagem (%)
Celulose	31,33
Hemicelulose	29,19
Lignina	17,97
Extrativos	3,85

A análise de composição química apresentou porcentagens de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos bem próximas aos valores encontrados na literatura. Raj *et al.*, obteve 32,20% de celulose, 29,00% de hemicelulose, 18,80% de lignina e 2,50% de extrativos.

Fatores genéticos, climáticos e geográficos como precipitação, altitude, qualidade do solo e exposição à luz solar podem justificar as variações obtidas (FENGEL & WEGENER, 1984). O alto teor de holocelulose (celulose e hemicelulose) é importante pois, como sua degradação é mais lenta, os produtos obtidos a partir de sua decomposição geram um maior rendimento de bio-óleo (MIRANDA, 2011). De acordo com Shurong e Zhongyang (2017), a pirólise da celulose produz uma enorme quantidade de compostos voláteis condensáveis, incluindo uma ampla gama de compostos oxigenados como ácidos, aldeídos, cetonas, ésteres,

éteres e fenóis. O teor de lignina contribui nas características químicas do bio-óleo e principalmente nas propriedades do carvão (MACHADO, 2019). O teor de extrativos têm influência direta no poder calorífico, tornando a biomassa uma fonte conveniente para produção de combustíveis (DERMIBAS, 2002).

4.2 Análises Termogravimétricas

A seguir serão apresentados os resultados referentes às análises termogravimétricas para o sabugo de milho. Os experimentos foram realizados em triplicata adotando 50°C/min como taxa de aquecimento. Neste trabalho, apenas a degradação térmica da biomassa foi avaliada, sem detalhar o estudo cinético de decomposição. As curvas de perda percentual de massa ou TG, visualizadas na escala à esquerda, e as curvas de derivada de perda de massa em relação ao tempo ou DTG, visualizadas na escala à direita, das três análises são mostradas nas Figuras 5, 6 e 7. As curvas DTG foram construídas a partir da derivada de dados das porcentagens de perda de massa. Foram desconsiderados os 30 primeiros minutos referentes à evaporação, que acontece em torno de 100°C, onde ocorre a perda de massa referente à umidade da amostra. A segunda perda de massa corresponde à decomposição dos componentes da biomassa, que observado a curva TG, acontece entre 250°C até cerca de 400°C.

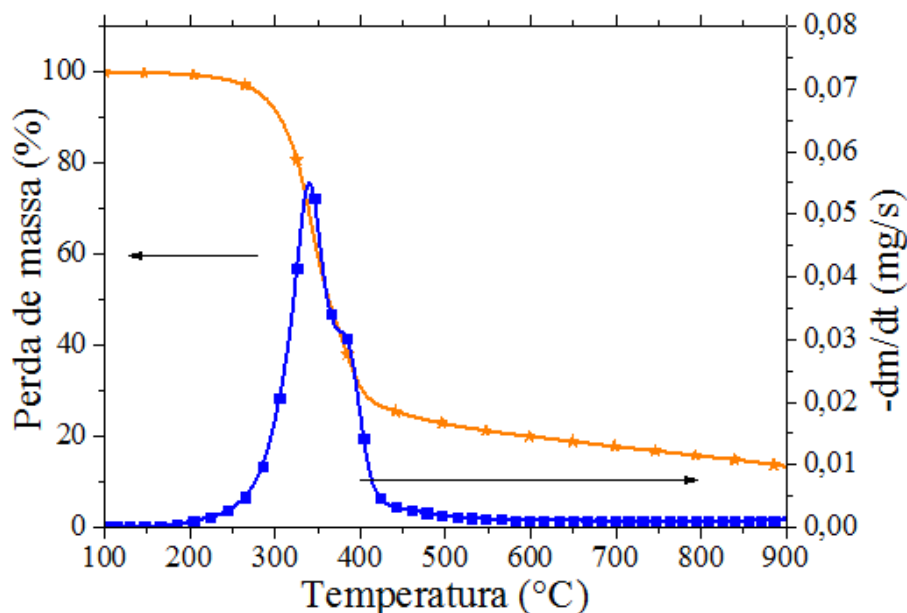


Figura 5 – Curvas TG e DTG para o sabugo de milho.

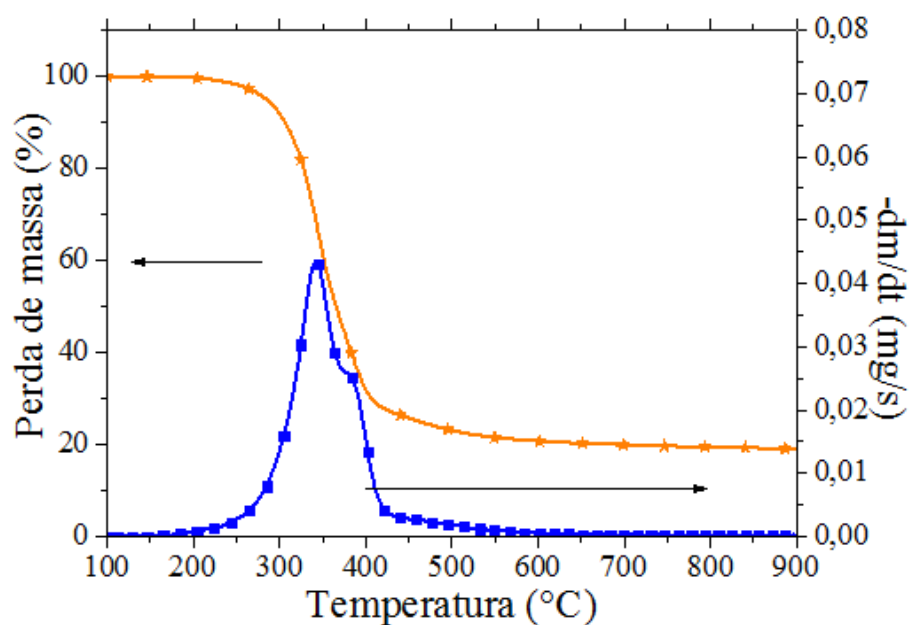


Figura 6 – Curvas TG e DTG para o sabugo de milho (réplica).

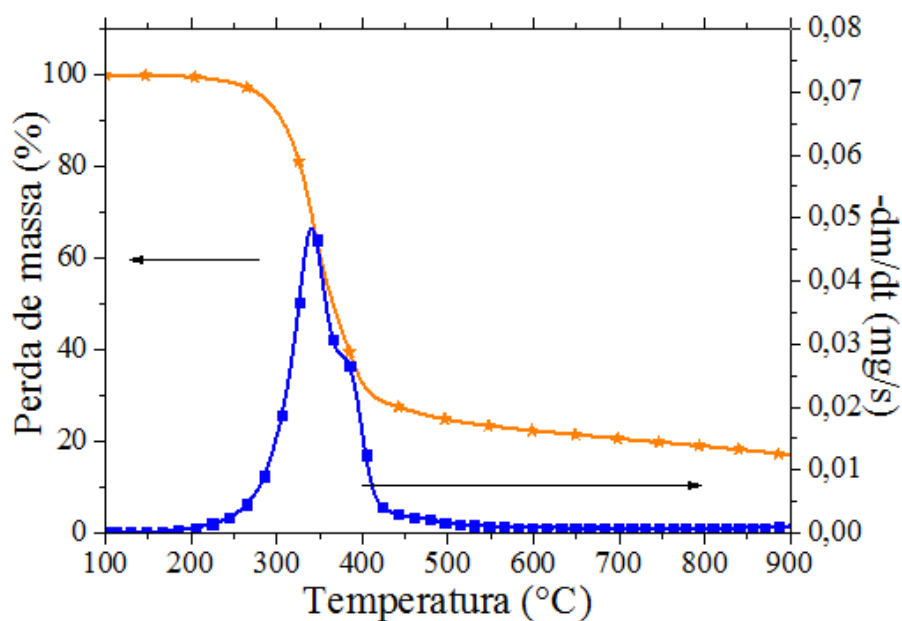


Figura 7 – Curvas TG e DTG para o sabugo de milho (tréplica).

Observando as curvas DTG mostradas nas Figuras 5, 6 e 7, é possível perceber a existência de um pico seguido de um ombro. Apesar de ocorrer a uma temperatura um pouco mais alta, a hipótese levantada aqui é de que o primeiro pico (mais alto), que aparece em torno de 350°C, seria referente a degradação da hemicelulose (que acontece por volta de 300°C) e outros constituintes como proteínas e extrativos, como mostrado na Tabela 6. Já o ombro

(pico mais baixo) que ocorre em torno de 400°C, seria caracterizado pela decomposição da celulose, que normalmente acontece em torno de 350°C segundo a literatura. Este deslocamento nas temperaturas de decomposição da celulose e hemicelulose pode ser justificado pela alta taxa de aquecimento empregada no experimento que faz com que a decomposição aconteça em temperaturas mais altas, fato amplamente reportado na literatura para vários tipos de biomassas. Com uma taxa de aquecimento maior, a biomassa atinge uma determinada temperatura em um tempo menor e isso faz com que a degradação ocorra a temperaturas maiores (SANTANA JÚNIOR, 2018). Silva *et al.* (2019) observaram a variação na decomposição térmica do sabugo de milho empregando diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15, 20 e 25°C/min). Notou-se que o aumento das taxas de aquecimento deslocou as curvas para temperaturas mais altas, obtendo os picos nas temperaturas de 296°C, 308°C, 314°C, 319°C e 326°C, respectivamente às taxas de aquecimento citadas anteriormente.

O fato do pico de decomposição da hemicelulose aparecer mais pronunciado do que o da celulose pode ser entendido pela decomposição dos extrativos e proteínas ocorrerem a baixas temperaturas. Dessa forma, o pico de extrativos e proteínas e o pico de hemicelulose se sobrepõem deslocando a curva para cima. A degradação da lignina ocorre em uma ampla faixa de temperatura, variando de 300 a 800°C, por se tratar de uma molécula termicamente mais estável (SILVA *et al.*, 2019). Assim, entende-se que sua decomposição estaria ocorrendo sobreposto aos picos dos demais componentes.

A Tabela 7, mostra as temperaturas em que a taxa de decomposição máxima foi obtida (T_p), as temperaturas dos ombros correspondentes à provável degradação da celulose (T_{ombro}) e a porcentagem mássica residual, mostrada ao final da curva TG, para cada uma das análises.

Tabela 7 – Dados de degradação térmica.

Análise	T_p (°C)	T_{ombro} (°C)	Resíduo a 900°C (%)
1	347	390	13
2	348	395	20
3	348	392	18

As curvas geradas em cada uma das análises foram qualitativamente similares. As diferenças nos valores obtidos podem ser consequência de ruídos durante os experimentos.

4.3 Pirólise Analítica

A Figura 8 apresenta os resultados da micropirólise do sabugo de milho a 600°C, que teve como objetivo avaliar os principais produtos obtidos pelo processo de conversão térmica. Segundo Lu *et al.* (2011), a área do pico cromatográfico de um composto varia linearmente com a sua quantidade e a porcentagem da área do pico linear com o seu conteúdo. O uso de padrões na análise de rendimento do produto por calibração possibilita a quantificação de produtos de interesse e permite avaliar a viabilidade de utilização da biomassa para a produção de bio-óleo ou compostos de alto valor agregado. Entretanto, este estudo teve como foco principal realizar uma análise qualitativa do processo, indicando a seletividade de alguns componentes. A análise foi feita em triplicata e a partir dos cromatogramas gerados os compostos foram agrupados em hidrocarbonetos, fenóis, ésteres, cetonas, aldeídos, álcoois, ácidos e outros e suas médias e desvio padrões calculados.

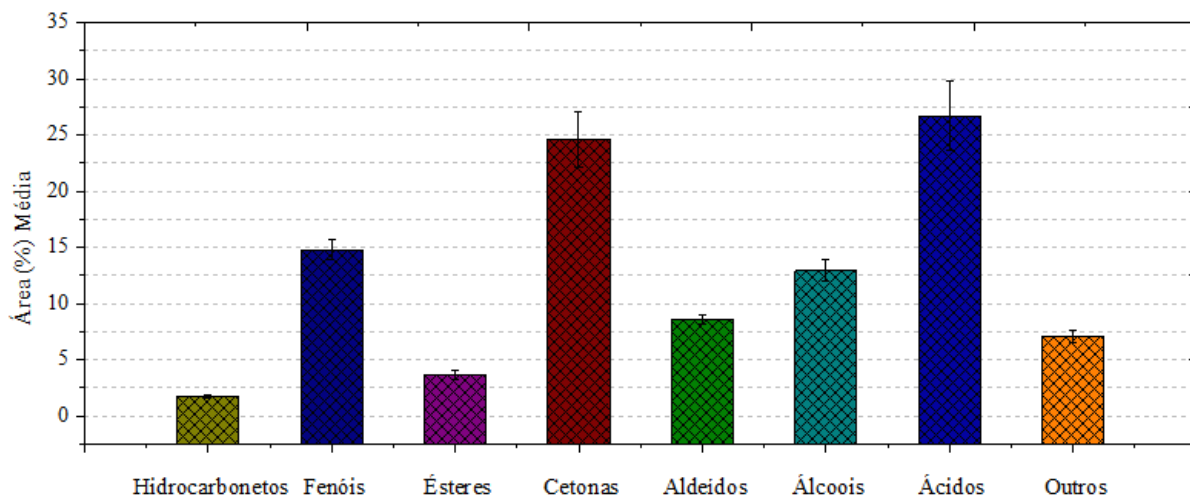


Figura 8 – Composição dos produtos obtidos pela pirólise analítica do sabugo de milho

Pela Figura 8, é possível observar que a conversão térmica do sabugo de milho apresentou uma elevada formação de ácidos, cetonas e fenóis, com áreas de pico de 27%, 25% e 15%, respectivamente. A formação de hidrocarbonetos foi pequena. No grupo dos ácidos o principal composto formado foi o ácido acético, um importante produto amplamente utilizado nas indústrias química e alimentícia com destaque na produção de plásticos, adesivos, papéis e sendo um importante componente do vinagre (SILVA *et al.*, 2015). O ácido

graxo L-(+)-2,6-dihexadecanoato de ácido ascórbico e o ácido octadecanóico, muito usados na indústria de cosméticos e farmacêutica, também apresentaram grande área. No entanto, ácidos são compostos indesejáveis na pirólise quando o objetivo é a produção do bio-óleo pois contribuem para sua acidez e intensificam seu envelhecimento (MOURANT *et al.*, 2013). Neste caso, deve-se considerar a utilização de catalisadores, que favorecem a redução do teor de oxigenados e possibilita a utilização do bio-óleo como combustível (MENEZES *et al.*, 2019). Mullen (2010) sugere que a hemicelulose se degrada formando majoritariamente ácidos e gases durante a pirólise. Além disso, o ácido acético é formado na decomposição térmica de todos os três principais componentes da biomassa, o que justifica a porcentagem de ácidos obtida, considerando os dados apresentados na Tabela 6.

No grupo das cetonas, o principal composto formado foi o 2-propanona, 1-hidroxi, bastante usado na indústria biomédica e produto da decomposição primária da celulose (Luo *et al.*, 2004). Segundo Garba *et al.* (2018), cetonas são responsáveis pela elevada instabilidade no armazenamento do bio-óleo produzido no processo de pirólise. Entre os fenóis o componente que apresentou maior área de pico foi o 4-hidroxi-2-metil acetofenona, componente de cosméticos de alta qualidade. Compostos de origem fenólica são resultantes principalmente da decomposição da lignina e têm vasta aplicação na indústria farmacêutica, produção de resinas e adesivos (MULLEN, 2010). Investiga-se que os compostos aromáticos e os fenóis são formados por reações de recombinação e ciclização pelo mecanismo de pirólise da lignina, produzindo furanos, cetonas e aldeídos. Conforme a reação progride, a concentração de biofenóis e hidrocarbonetos aromáticos diminui, enquanto a concentração de aldeídos e cetonas aumenta (DEMIRBAS, 2000).

O principal álcool identificado foi a D-alose, um açúcar raro. Furfural foi o aldeído mais formado. A formação deste furano também é resultado da decomposição da hemicelulose e celulose (SILVA *et al.*, 2019). Este composto é um produto químico valioso muito utilizado como solvente ou reagente orgânico para a produção de medicamentos, resinas, aditivos alimentares, etc (CARVALHO, 2016).

Parâmetros do processo, como a temperatura, influenciam diretamente na formação dos produtos da micropirólise. Silva *et al.* (2019) analisaram os efeitos da temperatura no comportamento da pirólise analítica da mesma biomassa utilizada neste estudo. A decomposição térmica do material foi analisada a 450°C, 550°C e 650°C e observou-se que o aumento da temperatura acentuou a formação de cetonas enquanto a formação de biofenóis e álcoois diminuiu.

5 CONCLUSÕES

A imprescindibilidade de se encontrar novas fontes de energia capazes de reduzir o uso de combustíveis fósseis e minimizar os impactos causados por estes é uma realidade. Neste trabalho foram realizadas a caracterização físico-química, análises termogravimétricas e pirólise analítica do sabugo de milho com o intuito de avaliar a viabilidade de seu uso como matéria prima para a pirólise rápida com o objetivo de produzir biocombustíveis e produtos químicos de alto valor agregado. O estudo de caracterização da biomassa indicou que o sabugo de milho é constituído por elevados teores de celulose (31,33%) e hemiceluloses (29,19) e em menor porcentagem por lignina (17,97%). A quantidade de extrativos identificada também foi baixa. A análise imediata indicou baixo teor de cinzas (1,60%), resultado satisfatório visto que a quantidade de cinzas é um fator que influencia no rendimento dos produtos líquidos formados durante a pirólise rápida. Estas características apontam o sabugo de milho como biomassa elegível à produção de bioenergia. O poder calorífico é um parâmetro utilizado quando se deseja comparar dois combustíveis, indicando o seu valor energético. Neste estudo, o poder calorífico superior reportado foi de 19,28 MJ/kg, valor relativamente alto, semelhante ao de outras biomassas. Outros parâmetros como a umidade, teores de cinzas e extrativos afetam diretamente o poder calorífico da biomassa. Considerando que a umidade encontrada foi de 7,09%, valor inferior a 10%, sugere-se o uso do sabugo de milho como uma boa fonte de energia. A análise elementar do material mostrou que, apesar do alto teor de carbono (42,75%), o elemento com maior porcentagem encontrado foi o oxigênio (50,34%), indicando uma elevada reatividade térmica. Os resultados das razões O/C e H/C também foram satisfatórios em relação ao potencial uso da biomassa como combustível.

As análises termogravimétricas foram realizadas com o objetivo de investigar o processo de decomposição térmica do sabugo de milho. Os testes mostraram que a degradação da hemicelulose e da celulose ocorreram por volta de 350°C e 400°C, respectivamente. O resultado mostra a influência da taxa de aquecimento no perfil das curvas TG e DTG, visto que a degradação ocorreu à temperaturas mais altas do que os valores encontrados na literatura para taxas de aquecimento inferiores a utilizada neste trabalho, de 50°C/min.

As características dos vapores obtidos pela pirólise dependem fortemente da composição da biomassa. A pirólise analítica do sabugo de milho apresentou alta formação de ácidos, cetonas e fenóis. Os principais compostos identificados foram o ácido acético, 4-

hidroxi-2-metil acetofenona, 2-propanona 1-hidroxi, o ácido graxo L-(+)-2,6-dihexadecanoato de ácido ascórbico, o ácido octadecanóico, o furfural e a D-alose. Hemiceluloses são responsáveis pela formação dos ácidos e cetonas, que também são resultantes da degradação da celulose. Em contrapartida, a decomposição da lignina forma principalmente fenóis. Ainda que os compostos obtidos pela micropirólise tenham alto valor agregado e possuam diversas aplicações na indústria química, elevados teores de ácidos e cetonas são indesejáveis se o objetivo principal da pirólise for a produção de bio-óleo. Desta forma, sugere-se o uso de catalisadores ácidos no intuito de reduzir os compostos oxigenados formados e promover o melhoramento do bio-óleo.

Por fim, conclui-se que o sabugo de milho é uma biomassa elegível à produção de bioenergia (com a utilização de catalisadores para upgrade do bio-óleo) e produtos químicos de alto valor agregado, e pode ser considerada uma fonte alternativa de energia que gera menos impactos ambientais quando comparado aos combustíveis fósseis, por ser oriunda de uma fonte renovável, abundante e de baixo custo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, M.; SUBAWI; H. New Van Krevelen diagram and its correlation with the heating value of biomass. **Full Length Research Paper**, Vol 2, p.295-301, 2013.

AKALIN, M. K.; KARAGÖZ, S. Analytical pyrolysis of biomass using gas chromatography coupled to mass spectrometry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 61, n. 0, p. 11–16, out. 2014.

AMBROSIO, R. Potencial bioenergético da biomassa residual do milho e exportação de nutrientes considerando espaçamento entre linhas e adubação nitrogenada. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, 2013.

BASU, P. Biomass Gasification, Pyrolysis, and Torrefaction: Practical Design and Theory. 2 ed.[s.l.] **Elsevier Inc.**, 2013.

BERGMAN, P. C. et al. Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations. **Energy Centre of Netherlands**, Report No. ECN-C-05-013, 2005.

BERGMAN, P. C.; KIEL, J. H. Torrefaction for biomass upgrading. In: Proc. 14th European Biomass Conference, Paris, France. [S.l.: s.n.], 2005.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, Chemreactor - 15 S.I. v. 91, n. 2–3, p. 87–102, 2003.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. Biomass and Bioenergy, Overcoming Barriers to Bioenergy: Outcomes of the Bioenergy Network of Excellence 2003 – 2009. v. 38, p. 68–94, mar. 2012.

BRIDGWATER, T. Challenges and Opportunities in Fast Pyrolysis of Biomass: Part I. **Johnson Matthey Technology Review**, 62(1), 118–130. 2018.

BUTLER, E. et al. A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 8, p. 4171–4186, 2011.

CAMARGO, F. L. Estudo da pirólise rápida de bagaço de cana em reator de leito fluidizado borbulhante. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, 2006.

CARDOSO, C. R.; ATAÍDE, C. H. Analytical pyrolysis of tobacco residue: Effect of temperature and inorganic additives. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 99, p. 49–57, jan. 2013.

CARRIER, M.; JOUBERT, J.; DANJE, S.; HUGO, T.; GÖRGENS, J.; KNOETZE, J. Impact of the lignocellulosic material on fast pyrolysis yields and product quality. *Bioresource technology*, Vol 150, p.129-138, 2013.

CARVALHO, W. S. et al. Fast pyrolysis of sweet sorghum bagasse in a fluidized bed reactor: Product characterization and comparison with vapors generated in analytical pyrolysis. **Energy**, v. 131, p. 186–197, 15 jul. 2017.

CARVALHO, W. S. et al. Thermal decomposition profile and product selectivity of analytical pyrolysis of sweet sorghum bagasse: Effect of addition of inorganic salts. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 372–380, 15 nov. 2015.

CARVALHO, W. S. Pirólise rápida do bagaço de sorgo sacarino: Influência da temperatura, de aditivos e de catalisadores. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química, 2016.

CONAB 2012 - Companhia nacional de abastecimento. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 31 jan. 2020.

CONAB 2018. Companhia Nacional de Abastecimento. Série histórica das safras. Disponível em: <<https://www.Conab.gov.br/info-agro/safras/serie-historica-das-safras>>. Acesso em: 31

jan. 2020.

CONESA, J. A.; DOMENE, A. Biomasses pyrolysis and combustion kinetics through n-th order parallel reactions. **Thermochimica Acta**, v. 523, n. 1–2, p. 176–181, 2011.

CONTINI, E.; MOTA, M. M.; MARRA, R.; BORGHI, E.; MIRANDA, R. A.; SILVA, A. F.; SILVA, D. D.; MACHADO, J. R. A.; COTA, L. V.; COSTA, R. V.; MENDES, S. M. Milho: caracterização e desafios tecnológicos. Brasília: Embrapa. (Desafios do Agronegócio Brasileiro, 2), 2019.

DEMIRBAS, A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. **Energy Conversion & Management**. 41, 633–646, 2000.

DEMIRBAS, A. Relationships between heating value and lignin, moisture, ash and extractive contents of biomass fuels. **Energy, Exploration & Exploitation**, Vol 20, p.105-111, 2002.

DEMIRBAS, A. **Biorefineries: For Biomass Upgrading Facilities**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2009.

DI BLASI, C. Modeling and simulation of combustion processes of charring and non-charring solid fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, Elsevier, v. 19, n. 1, p. 71–104, 1993.

DOEBLEY, J. Molecular evidence and the evolution of maize. *Econ Bot* 44 (3 supplement): 6–27, 1990.

DUFFY, N. Investigation of biomass combustion in grate furnaces using CFD. Tese (Doutorado) National University of Ireland, Galway, 2012.

FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood - chemistry, ultrastructure, reactions, Walter de Gruyter, Berlin/New York, 1984.

FREITAS, F. O. Estudo genético-evolutivo de amostras modernas e arqueológicas de milho (*Zea mays mays*, L.) e feijão (*Phaseolus vulgaris*, L.). Tese (Doutorado em Genética e

Melhoramento de Plantas) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2001.

GARBA, M. U.; MUSA, U.; OLUGBENGA, A. G.; MOHAMMAD, Y. S.; YAHAYA, M.; IBRAHIM, A. A. Catalytic upgrading of pyrolysis oil from bagasse: thermogravimetric analysis and fixed bed pyrolysis. **BeniSuef University Journal of Basic and Applied Sciences**, Vol 7, p.776-781, 2018.

GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. *Bioresource Technology*, Vol 103, p.249–258, 2012.

GOMES, M. S., Produção de bioóleo através do processo termoquímico de pirólise. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Apresentado ao Curso de Tecnologia em Biocombustíveis, Faculdade de Tecnologia de Araçatuba, 2010.

GRØNLI, M. G. A theoretical and experimental study of the thermal degradation of biomass. Tese (Doutorado) Norwegian University of Science and Technology, 1996.

HAYKIRI-ACMA, H.; YAMAN, S. Effect of co-combustion on the burnout of lignite/biomass blends: A Turkish case study. **Waste Management**, v. 28, n. 11, p. 2077–2084, 2008.

HELL, R. Molecular physiology of plant sulfur metabolism. **Planta**, Vol 202, p.138-148, 1997.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 9, p. 4044–4098, set. 2006.

KLASS, D. L. **Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals**. Academic Press, 1998.

LIANG, Y., CHENG, B., SI, Y., CAO, D., JIANG, H., HAN, G., LIU, X. Thermal decomposition kinetics and characteristics of *Spartina alterniflora* via thermogravimetric analysis. **Renewable Energy**. V. 68, N., pp. 111–117, 2014.

LIMA, E. A. Alternativa para estimar o preço da madeira para energia, 2010.

LU, Q.; LI, W.-Z.; ZHU, X.-F. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 5, p. 1376–1383, 1 maio 2009.

LU, Q. et al. Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py-GC/MS study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, n. 2, p. 430–438, nov. 2011.

LUO, Z.; WANG, S.; LIAO, Y.; CEN, K. Mechanism Study of Cellulose Rapid Pyrolysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 43(18), 5605–5610, 2004.

MACHADO, P. R. S. Prospecção de bioprodutos a partir da degradação termoquímica do sabugo de milho visando aplicação industrial. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Tocantins, 2019.

MAIOLI, C. G. Conversão termoquímica em leito fixo: Características, modelagem e implementação do solver Biomassgasificationfoam. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Espírito Santo, Faculdade de Engenharia Mecânica, 2016.

MARTINI, P. R. R. Conversão pirolítica de bagaço residual da indústria de suco e laranja e caracterização química dos produtos. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Maria, 2009.

MATOS, J.; MACHADO, L. Análise térmica–termogravimetria. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, p. 209–228, 2004.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. **Bioresource Technology**, Reviews Issue. v. 83, n. 1, p. 47–54, 2002a.

MEIER, D.; FAIX, O. Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry. **Methods in Lignin Chemistry**. Springer Series in Wood Science. [s.l.] Springer, Berlin, Heidelberg, 1992. p. 177–199.

MELLIGAN, F. et al. Hydro-Pyrolysis of Biomass and Online Catalytic Vapor Upgrading with Ni-ZSM-5 and Ni-MCM-41. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 10, p. 6080– 6090, 18 out. 2012.

MENEZES, A. L.; SILVA, A. C. R.; SANTANA JR, J. A.; ATAÍDE, C. H. Caracterização e micropirólise catalítica da lignina Kraft industrial. In: XXXIX CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS ENEMP 2019, 2019, Belém. Anais eletrônicos... Campinas, GALOÁ, 2019. Disponível em: <<https://proceedings.science/enemp-2019/papers/caracterizacao-e-micropirolise-catalitica-da-lignina-kraft-industrial>> Acesso em: 31 jan. 2020.

MIRANDA, M. R. S. Bagaço de sorgo: Estimativa de parâmetros cinéticos e pirólise analítica. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química, 2011.

MOHAN, D.; PITTMAN, CHARLES U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848–889, 2006.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. Análise térmica de materiais. Editora. 324 págs, 2002.

MOURAD, A.L.; AMBROGI, V.S. & GUERRA, S.M.G. Potencial de utilização energética de biomassa residual de grãos. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 5., Campinas, 2004. Anais 5. Enc. Energ. Meio Rural, 2004.

MOURANT, D. et al. Effects of temperature on the yields and properties of bio-oil from the fast pyrolysis of mallee bark. **Fuel**, v. 108, p. 400–408, 2013.

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 and Bioenergy**, Vol 34, p.67 – 74, 2010.

MUNALULA, F.; MEINCKEN, M. An evaluation of South African fuelwood with regards to calorific value and environmental impact. **Biomass and Bioenergy**, Vol 33, p.415 -420, 2009.

OLIVEIRA, T. J. P. Pirólise rápida de casca de soja: desenvolvimento do reator de leito fluidizado, análise do bio-óleo produzido e do vapor obtido na pirólise analítica. [s.l.] Tese (Doutorado). Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química, 2015.

RAMBO, M. K. D.; SCHMIDT, F. L.; FERREIRA, M. M. C. Analysis of the lignocellulosic components of biomass residues for biorefinery opportunities. **Talanta**, Vol 144, p. 696 – 703, 2015.

RAMOS, R. R. F. Desenvolvimento de compósito de polipropileno (PP) com sabugo de milho (SM) proveniente de resíduos agrícolas. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Paraíba, 2013.

RANUM, P.; PENA-ROSAS, J. P.; GARCIA-CASAL, M. N. 2. Global maize production, utilization, and consumption. **Annals of the New York Academy of Sciences**, 1312: 105-112, 2014.

SALAZAR, R. F. S.; SILVA, G. L. P.; SILVA, M. L. C. P. Estudo da composição da palha de milho para posterior utilização como suporte na preparação de compósitos, Anais do VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, p. 1-6, Campinas, SP, 2005.

SANTANA JÚNIOR, A. et al. Sodium, zinc and magnesium chlorides as additives for soybean hulls pyrolysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 125, n. 1, p. 471– 481, 1 jul. 2016.

SANTANA JÚNIOR, J. A. Decomposição térmica da casca de soja pura e misturada com NaCl, MgCl₂ e ZnCl₂. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química, 2013.

SANTANA JÚNIOR, J. A. Efeito catalítico de zeólita ZSM-5 e ácido nióbico HY-340 na pirólise e hidropirólise de ligninas Kraft industriais. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química, 2018.

SILVA, P. A. S.; DUPIM, M. S.; CHAZIN, E. L. Ácido acético (CAS 64-19-7), Métodos de Preparação Industrial de Solventes e Reagentes Químicos. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, 2015.

SILVA, A. C. R.; ATAÍDE, C. H. Caracterização do sabugo de milho e composição do bio-óleo produzido no processo de pirólise rápida em reator de leito fluidizado borbulhante. In: XXXIX CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS ENEMP 2019, 2019, Belém. Anais eletrônicos... Campinas, GALOÁ, 2019. Disponível em: <<https://proceedings.science/enemp-2019/papers/caracterizacao-do-sabugo-de-milho-e-composicao-do-bio-oleo-produzido-no-processo-de-pirolise-rapida-em-reator-de-leito-f>> Acesso em: 31 jan. 2020.

SILVA, A. C. R.; MENEZES, A. L.; SANTANA JÚNIOR, J. A.; ATAÍDE, C. H. et al. Sustainable valorization of corn cob via fast pyrolysis to produce chemical compounds. In: XXII NATIONAL BIOPROCESSES SYMPOSIUM (SINAFERM) XIII ENZYMATIC HYDROLYSIS OF BIOMASS SYMPOSIUM (SHEB), 2019, Uberlândia. Anais eletrônicos... Campinas, GALOÁ, 2019. Disponível em: <<https://proceedings.science/sinaferm/sinaferm-sheb-2019/papers/sustainable-valorization-of-corn-cob-via-fast-pyrolysis-to-produce-chemical-compounds>> Acesso em: 31 jan. 2020.

SILVÉRIO, F. O.; BARBOSA, L. C. A.; PILÓ-VELOSO, D. A pirólise como técnica analítica. **Química Nova**, vol 31, No. 6, pp. 1543-1552, 2008.

SHURONG, W.; ZHONGYANG, L. Pyrolysis of Biomass, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, 2017.

SOKHANSANJ, S., TURHOLLOW, A., CUSHMAN, J., CUNDIFF, J., 2002. Engineering aspects of collecting corn stover for bioenergy. **Biomass and Bioenergy**. 23, p. 347–355, 2002.

SOKHANSANJ, S.; KUMAR, A. & TURHOLLOW, A.F. Development and implementation of integrated biomass supply analysis and logistics model (IBSAL). **Biomass and Bioenergy**, 30:838-847, 2006.

TRIPATHI, M.; SAHU, J. N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 467–481, 1 mar. 2016.

VARVEL, G.E. & WILHELM, W.W. Corn Cob Biomass Production in the Western Corn Belt. **Bioenergy Research**, 1:223-228, 2008.

VENDERBOSCH, R.; PRINS, W. Fast pyrolysis technology development. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 4, n. 2, p. 178–208, 2010.

VIEIRA, A. C. Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2012.

VIEIRA, B. C. N.; SANTOS, K. G.; BARROZO, M. A. S.; MUTTONI, N.; MURATA, V. V. Estimativa da energia de ativação global da pirólise de bagaço de cana empregando métodos isoconversionais. XV Jorneq. Universidade Federal de Uberlândia, 2010.

WARE, A. Application of pyrolysis – GC/MS to the study of biomass and biomass constituents. **Theses and Dissertations**, Chemistry, 2013.

WILD, P.; HUIJGEN, W.; GOSSELINK, R. Lignin pyrolysis for profitable lignocellulosic biorefineries. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 8, 1 set. 2014.

YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy Conversion and Management**, v. 45, n. 5, p. 651–671, 1 mar. 2004.

YU, Y. et al. The role of shape selectivity in catalytic fast pyrolysis of lignin with zeolite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 447–448, p. 115–123, 7 dez. 2012.

APÊNDICE A – Tabela com % área dos principais compostos obtidos na pirólise analítica

Tempo de Residência	%Area	Componente	Fórmula	Peso Molecular
6,01	0,59	2-metilfurano	C5H6O	82,1 g/mol
6,731	2,74	2,3-Butanodiona	C4H6O2	86,09 g/mol
9,265	10,46	Ácido acético	C2H4O2	60,05 g/mol
10,65	0,59	2,3-di-hidro-1,4-dioxano	C4H6O2	86,09g/mol
10,828	7,08	2-propanona, 1-hidroxi	C3H6O2	74,08g/mol
10,984	1,16	Tolueno	C7H8	92,14g/mol
15,525	0,58	1-hidroxibutan-2-ona	C4H8O2	88,11g/mol
15,756	2,81	Ácido 2-acetiloxiacético	C4H6O4	118,09g/mol
17,096	1,26	2- (hidroximetil) -2H-furan-5-ona	C5H6O3	114,1g/mol
17,329	0,71	pent-3-en-2-ol	C5H10O	86,13g/mol
18,048	2,34	Propanal	C3H6O	58,08g/mol
18,122	2,83	2-oxopropanoato de metilo	C4H6O3	102,09g/mol
18,851	4,46	Furfural	C5H4O2	96,08g/mol
21,309	1,59	furan-2-ilmetanol	C5H6O2	98,1g/mol
21,767	2,20	Acetato de 2-oxopropilo	C5H8O3	116,11g/mol
22,152	0,96	(5E, 9E) -6,10-dimetildodeca-5,9-dien-2-ona	C14H24O	208,34g/mol
24,972	3,33	ciclopentano-1,2-diona	C5H6O2	98,1g/mol
26,046	0,77	ciclohex-2-en-1-ol	C6H10O	98,14g/mol
27,304	0,61	3-metilciclopent-2-en-1-ona	C6H8O	96,13g/mol
28,193	1,22	2H-furano-5-ona	C4H4O2	84,07g/mol
28,895	0,82	4-metil-1H-pirimidin-6-ona	C5H6N2O	110,11g/mol
29,066	1,61	2,2-dietil-3-metil-1,3-oxazolidina	C8H17NO	143,23g/mol
30,334	2,99	3-metilciclopentano-1,2-diona	C6H8O2	112,13g/mol
32,151	0,84	Fenol	C6H6O	94,11g/mol
32,862	2,20	2-metoxifenol	C7H8O2	124,14g/mol
35,188	0,74	5-butilnonano	C13H28	184,36g/mol
38,404	2,89	ciclopropilmetanol	C4H8O	72,11g/mol
42,123	0,78	4-etil-2-metoxifenol	C9H12O2	152,193g/mol
44,267	3,19	2-etil-2- (hidroximetil) propano-1,3-diol	C6H14O3	134,17g/mol
44,884	12,18	4-hidroxi-2-metil acetofenona	C9H10O2	150,17g/mol
50,808	3,32	Sacarose	C12H22O11	342,3g/mol
51,777	0,59	4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído	C8H8O3	152,15g/mol
54,627	0,77	3-hidroxibutanal	C4H8O2	88,11g/mol
54,945	0,96	ácido dodecanóico	C12H24O2	200,32g/mol
55,233	0,81	(1R, 2R, 3S, 4S, 5R) -6,8-dioxabicyclo [3,2,1] octano-2,3,4-triol	C6H10O5	162,14g/mol
55,969	0,84	3-hidroxibutanal	C4H8O3	152,15g/mol
61,049	3,41	D-Allose	C6H12O6	180,16g/mol
66,188	1,23	bis (2-metilpropil) benzeno-1,2-dicarboxilato	C16H22O4	278,34g/mol
68,744	6,75	L-(+)-2,6-dihexadecanoato de ácido ascórbico	C38H68O8	652,9g/mol
74,772	4,76	ácido octadecanóico	C18H36O2	284,5g/mol