



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



# **Potencial Econômico e Aplicações da Casca de Arroz no Estado do Rio Grande do Sul**

**Autora: Luísa Pritsch Fontoura**

**Orientadores:**

**Profa. Dra. Luciane Ferreira Trierweiler**

**Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler**

Porto Alegre, dezembro de 2015

**Luísa Pritsch Fontoura**

**Potencial Econômico e Aplicações da Casca de Arroz  
no Estado do Rio Grande do Sul**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química, pela Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientadores:

Profa. Dra. Luciane Ferreira Trierweiler e  
Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler

Porto Alegre, 2015

## Sumário

Agradecimentos	v
Resumo	vi
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	viii
Lista de Abreviaturas e Siglas	ix
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 PRODUÇÃO DE ARROZ	2
2.2 BENEFICIAMENTO DO ARROZ	3
<b>2.2.1 Geração de Resíduos</b>	4
<b>2.2.2 Certificações e Normas Ambientais</b>	5
<b>2.2.3 Destinação dos Resíduos</b>	7
2.3 OUTRAS DESTINAÇÕES PARA A CASCA DE ARROZ	7
2.3.1 Bio-óleo	10
2.3.2 Biochar	11
2.3.3 Gás	11
3 CONTEXTUALIZAÇÃO DA CASCA DE ARROZ NO RS	12
3.1 PRODUÇÃO DE ARROZ NO RS POR REGIÃO	12
3.2 PESQUISA DE MERCADO: DESTINAÇÃO ATUAL DOS RESÍDUOS	13
<b>3.2.1 Empresas com Unidades GEE</b>	14
<b>3.2.2 Empresas sem Unidades GEE</b>	15
<b>3.2.3 Estimativa Final da CA Excedente no Estado</b>	15
4 APLICAÇÕES DA CINZA DA CASCA DE ARROZ	18
4.1 ZEÓLITAS	18
4.2 CONCRETO	21
4.3 ADUBO	22
4.4 ESTABILIZANTE DE CERVEJA	23
4.5 COMPARATIVO ENTRE AS APLICAÇÕES CCA	24
5 APLICAÇÕES DO BIO-ÓLEO	27
5.1 COMBUSTÍVEL	28
5.2 GERAÇÃO DE ENERGIA ESTÁTICA	29
5.3 BIOQUÍMICOS	30
<b>5.3.1 Pesticidas</b>	32

5.4	COMPARATIVO ENTRE AS APLICAÇÕES BIO-ÓLEO	34
6	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	36
	REFERÊNCIAS	38
	ANEXO A	45

## **Agradecimentos**

Agradeço aos meus orientadores, Profa. Luciane Ferreira Trierweiler e o Prof. Jorge Otávio Trierweiler, por todo o suporte e direcionamento que me deram ao longo deste semestre.

Agradeço a meu pai, mãe e irmã por me aguentarem durante toda esta caminhada, a de se formar em Engenharia Química, e sempre estarem ao meu lado para me ouvir e me acalmar nos meus momentos de estresse.

Agradeço à minha mãe por ser, além de tudo, também minha corretora e especialista em normas da ABNT. Teu suporte nessa reta final foi muito importante para o fim deste TCC.

Ao meu Kevin, mesmo que à distância, obrigada pelo apoio e por me ajudar a conseguir ver meus problemas de uma maneira muito mais simples.

Aos amigos que fiz durante esta faculdade, especialmente Erica, Giane e Joana, obrigada por estarem lá! Esta caminhada não teria sido a mesma sem vocês alegrando meu dia a dia. À Joana e à Júlia, obrigada por me acompanharem, além dos anos de faculdade, também durante este TCC, afinal é preciso de amigas neste momento.

A todos, o meu muito obrigada, e que venha o próximo desafio.

---

## Resumo

---

O estado do Rio Grande do Sul é o principal produtor de arroz no Brasil, e a casca de arroz é o principal resíduo dessa produção. Devido à alta quantidade de sílica presente nessa, ela não pode ser comercializada para a produção de ração animal, e uma grande quantidade do resíduo gerado anualmente não possui uma destinação adequada. Esse problema impacta diretamente o meio ambiente, uma vez que a casca de arroz possui uma lenta decomposição. Além disso, o fato de não se encontrar uma destinação com valor econômico, deixa-se de estimular a economia do estado. Nesse contexto, este trabalho analisou e concluiu que 60% do resíduo formado não possui uma destinação adequada. Posteriormente, as aplicações dos produtos da pirólise da casca de arroz (CA), o bio-óleo e a cinza da casca de arroz (CCA), foram estudadas visando a encontrar potenciais aplicações para resolver a problemática ligada a esse resíduo. Para a CCA, a indústria de concreto mostrou-se o principal potencial mercado, uma vez que a CCA pode substituir uma porcentagem do cimento na formulação do concreto melhorando suas propriedades, como o aumento da resistência. Para o bio-óleo, a extração de componentes ligados à indústria de pesticidas é promissora. Além disso, o uso do bio-óleo para a geração de energia estática se mostrou uma aplicação com bons resultados associados, gerando energia e diminuindo custos logísticos.

---

**Palavras-chave:** Casca de Arroz, Pirólise rápida, Cinza da Casca de Arroz, Bio-óleo

## Lista de Figuras

Figura 1 – Safra total no Brasil e por região .....	2
Figura 2 - Fluxograma do processo de beneficiamento .....	3
Figura 3 – Beneficiamento mensal de arroz no ano de 2014 no RS.....	4
Figura 4 - Estrutura do arroz.....	5
Figura 5 - Hierarquia disposição dos resíduos sólidos.....	6
Figura 6 - Processos termoquímicos aplicados à biomassa .....	8
Figura 7 - Esquema do processo de pirólise.....	9
Figura 8 - Rendimentos produtos da pirólise da CA a diferentes temperaturas .....	10
Figura 9 - Mapa das regiões produtoras de arroz no estado .....	13
Figura 10 – Composição do biochar a diferentes temperaturas de pirólise .....	17
Figura 11 – Demanda anual de catalisador de FCC .....	20
Figura 12 - Pesquisa sobre a composição de diferentes CCA.....	45
Figura 13 - Caracterização de bio-óleos obtidos a partir da pirólise da CA .....	46
Figura 14 – Composição do bio-óleo obtido a partir da pirólise de CA a 465°C. ....	46

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Rendimentos típicos para algumas biomassas por tipo de pirólise .....	9
Tabela 2 - Produção por região do estado .....	12
Tabela 3 - Cálculo estimado da quantidade de CA utilizada no RS para GEE.....	14
Tabela 4 - Porcentagem de CA utilizada por empresas que não geram EE .....	15
Tabela 5 - Estimativa final das toneladas/ano de CA excedentes no RS.....	16
Tabela 6 - Equivalência de CA excedente em produtos de pirólise .....	16
Tabela 7 – Comparação entre sílica ativa comercial e a CCA.....	22
Tabela 8 – Tabela comparativa entre as diferentes aplicações da CCA.....	25
Tabela 9 – Poder calorífico superior de diferentes combustíveis .....	28
Tabela 10 – Análise fração orgânica de bio-óleo obtida por pirólise rápida a 550°C .....	31
Tabela 11 – Estimativa do total de produto gerado por grupo funcional.....	31
Tabela 12 – Ingredientes ativos de agrotóxicos comercializados em 2012 .....	33
Tabela 13 – Estimativa da quantidade de de 1,2-benzenodiol que poderia ser produzido no RS a partir da casca de arroz. ....	34
Tabela 14 – Compostos presentes no bio-óleo pirolisado a 550°C e suas respectivas estimativas em toneladas.....	47
Tabela 15 – Respostas da pesquisa feita com as empresas de beneficiamento de arroz .....	48



## **Lista de Abreviaturas e Siglas**

CA – Casca de Arroz

CCA – Cinza da Casca de Arroz

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento

FAOSTAT - Food and Agriculture Organization of the United Nations

FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Estado do Rio Grande do Sul

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

NBR – Norma Brasileira Regulamentadora adotada pela ABNT

RS – Rio Grande do Sul

IRGA – Instituto Rio-Grandense do Arroz

GEE – Geração de Energia Elétrica

FCC – Craqueamento Catalítico

CP – Cimento Portland

DAER – Departamento Autônomo de Estradas de Rodagem do RS

FARSUL – Federação de Agricultura do Rio Grande do Sul

PCS – Poder Calorífico Superior

SP – São Paulo

## 1 INTRODUÇÃO

Este Trabalho de Conclusão tem como objetivo estudar as potenciais aplicações da casca de arroz (CA), principal resíduo da indústria arroseira. Atualmente, 60% da CA do estado não possui um valor agregado e é distribuída gratuitamente ou, muitas vezes, destinada a aterros sanitários. O Brasil é o principal produtor de arroz do ocidente e o Rio Grande do Sul produz aproximadamente 70% da produção nacional. Assim, o estado produz uma grande quantidade de resíduo sem destinação adequada e sem valor econômico, impactando o meio ambiente e não estimulando a economia do RS.

No capítulo 2, é realizada uma revisão bibliográfica, levantando-se o problema do resíduo da produção arroseira e suas formas de aproveitamento. Ou seja, procura-se verificar a quantidade de resíduos gerada pela indústria de beneficiamento de arroz e suas atuais destinações encontradas na literatura. Além disso, abre-se espaço para se falar de novas tecnologias de aproveitamento desses resíduos, como a pirólise, que, através de um processo térmico controlado, aumenta as possíveis aplicações da CA, gerando produtos como o bio-óleo e a cinza da casca de arroz (CCA).

No capítulo 3, a quantidade de CA no estado é contextualizada, evidenciando a distribuição do resíduo pelo estado. A partir de uma pesquisa feita com as principais empresas de beneficiamento e confrontando esses dados com o encontrado anteriormente na literatura, chega-se a um valor aproximado do excedente de casca sem aplicação por região no RS.

Na sequência do trabalho, há dois capítulos: Aplicações da CCA e Aplicações do bio-óleo. Nesses capítulos são avaliados os principais usos para cada produto da pirólise da CA a fim de encontrar aplicações que possam agregar valor para os produtos em questão. Dessa forma, foi possível tirar conclusões de quais setores podem absorver esse excedente de CA no estado, resolvendo também o problema ambiental ligado à sua destinação adequada e estimulando a economia do estado.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O arroz é a terceira *commodity* agrícola mais produzida no mundo, ficando apenas atrás da cana-de-açúcar e do milho. Ele representa anualmente uma produção superior a 740 mil toneladas e está presente na alimentação de milhões de pessoas (FAOSTAT, 2013).

### 2.1 PRODUÇÃO DE ARROZ

A Ásia é o continente que concentra mais de 90% da produção mundial de arroz; entretanto, o Brasil se destaca no plantio desse cereal, sendo o nono maior produtor e o principal polo do ocidente (FAOSTAT, 2013).

A safra brasileira 2013/14 de arroz foi superior a 12 Mt e 77% desta concentraram-se na região Sul do país, sendo o estado do Rio Grande do Sul o principal produtor, representando aproximadamente 67% da produção nacional (CONAB, 2015). Os dados de produção de cada região nas três últimas safras são apresentados na Figura 1.

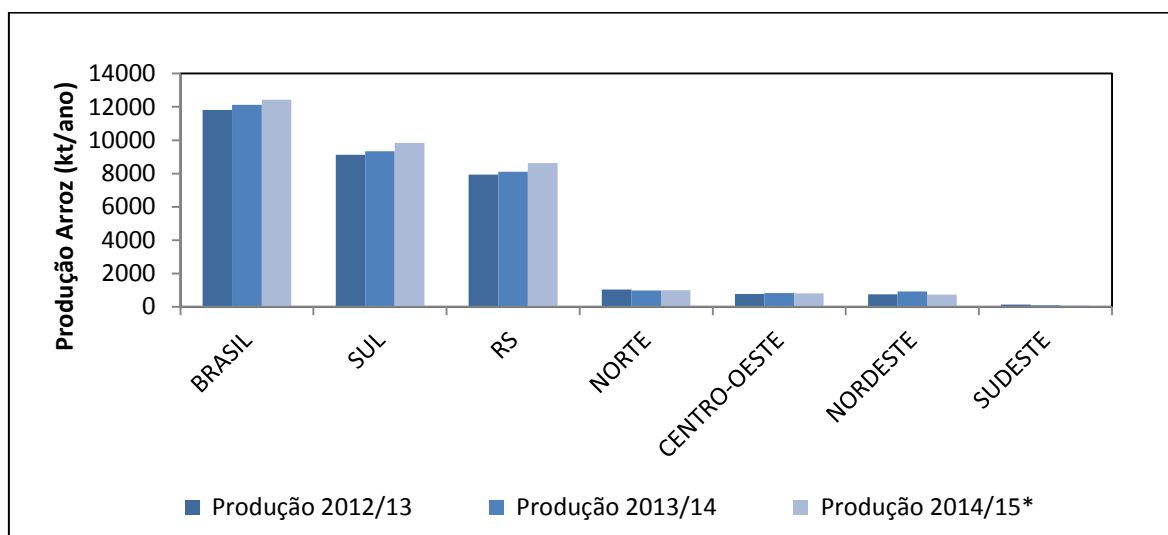


Figura 1 – Safra total no Brasil e por região

Fonte: Adaptado de CONAB (2015). \*Previsão CONAB para a produção de 2014/15.

## 2.2 BENEFICIAMENTO DO ARROZ

Para que o arroz chegue à mesa do consumidor, é preciso que ele seja submetido ao processo de beneficiamento, cujas etapas possuem variações de acordo com o produto de interesse, sendo os principais o arroz branco, o arroz integral e o arroz parboilizado (LORENZETT, NEUHAUS, SCHWAB, 2012).

De acordo com Rocha (1998) e Saidelles *et al.* (2012), podemos separar o processo de beneficiamento padrão do arroz branco nas seguintes etapas:

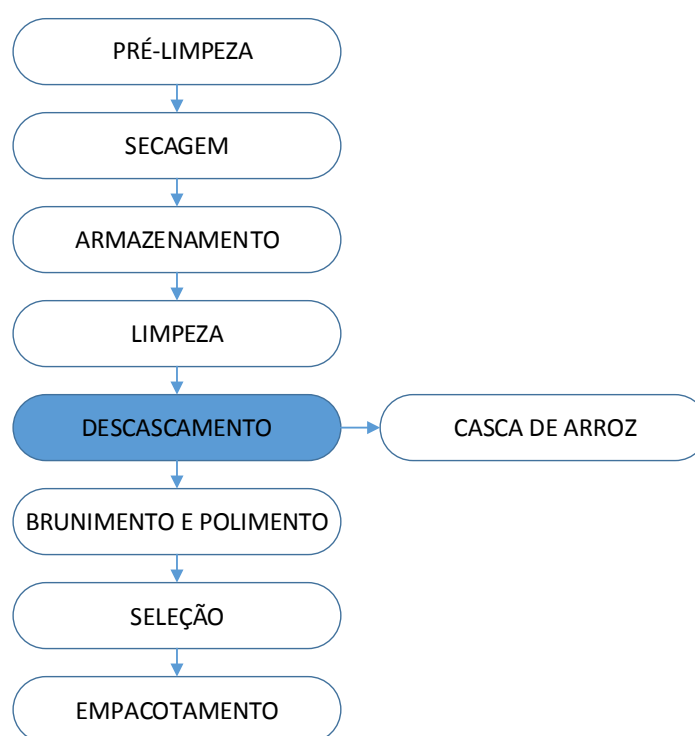


Figura 2 - Fluxograma do processo de beneficiamento

Fonte: Adaptado de Rocha (1998) e Saidelles *et al.* (2012)

Para o arroz integral, o processo termina já na etapa de descascamento, não passando pelo processo de brunimento (SAIDELLES *et al.*, 2012). Já para o arroz parboilizado, duas outras operações são adicionadas antes da etapa de secagem, a maceração e gelatinização, seguindo, após, todas as etapas acima descritas (ROCHA, 1998).

Para o contexto deste Trabalho de Conclusão, é importante que tenha ficado claro que, independentemente do tipo de produto desejado, o arroz precisa ser beneficiado para que possa ser consumido, e a etapa de descascamento está presente em todos esses

processos, qualquer que seja o tipo de produto desejado (LORENZETT; NEUHAUS; SCHWAB, 2012).

O beneficiamento do arroz no RS é feito ao longo de todo o ano, com uma média mensal de 580 kt/mês, como pode ser visto na Figura 3 abaixo. De forma análoga os resíduos também são gerados mensalmente.

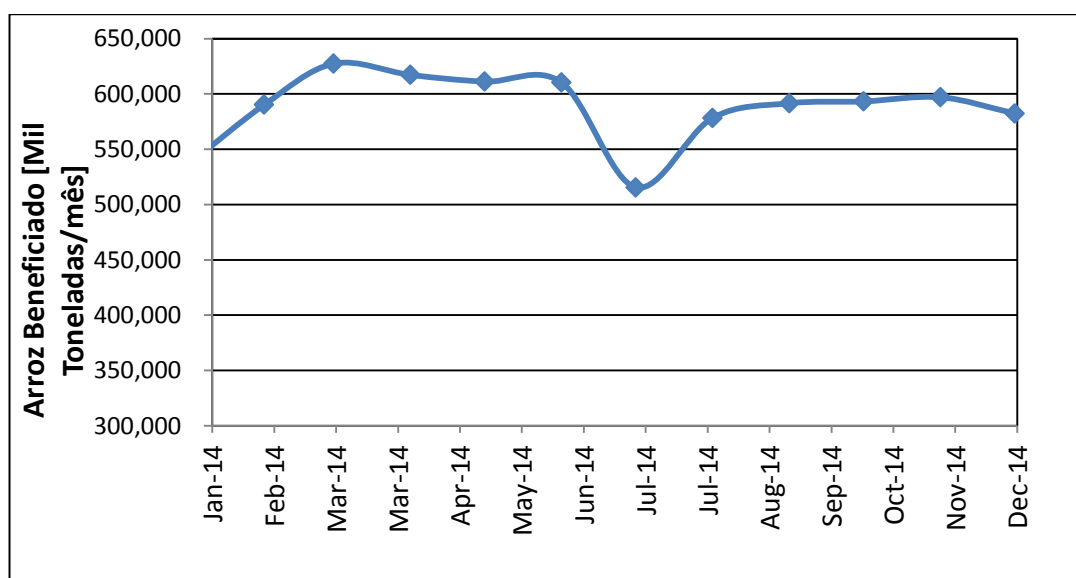


Figura 3 – Beneficiamento mensal de arroz no ano de 2014 no RS

Fonte: Adaptado de IRGA (2014a)

### 2.2.1 Geração de Resíduos

Para entender quais são os resíduos formados no processo de beneficiamento do arroz e em qual etapa eles são gerados, precisamos primeiro entender a estrutura do grão. Ele é formado pelo endosperma, que é chamado de grão polido, pelo farelo e pela casca, como mostra a Figura 4 (ROCHA, 1998).

A casca, camada mais externa do arroz, é formada, principalmente, por três componentes orgânicos: celulose, lignina e hemicelulose (FOLLETO *et al.*, 2005). Ela é separada do resto do grão na etapa de descascamento, enquanto, na etapa de brunimento, o farelo, camada mais interna da estrutura do arroz, é o principal resíduo formado. Além

desse, também temos os grãos quebrados durante o processo (quirera), que são comercializados, principalmente, como ração animal a um preço inferior ao do arroz, e são os subprodutos principais das etapas de limpeza e seleção (LORENZETT; NEUHAUS; SCHWAB, 2012).

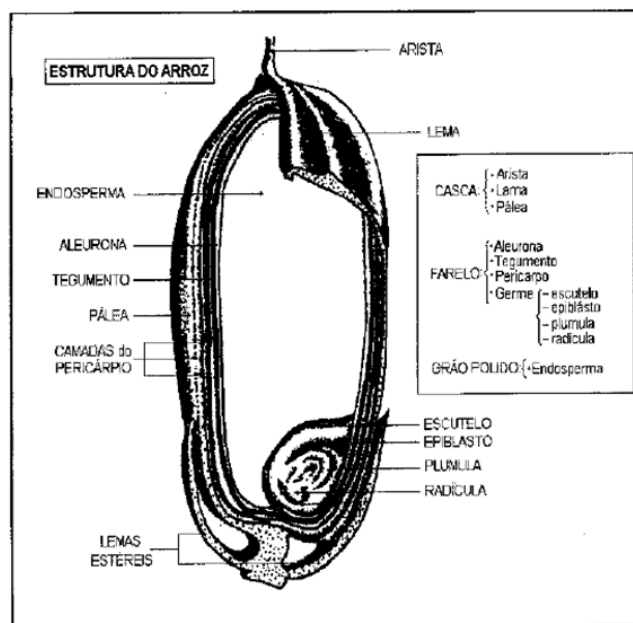


Figura 4 - Estrutura do arroz. Fonte: ROCHA (1998)

Segundo Rocha (1998), a casca de arroz (CA) é o principal resíduo e representa de 18 a 22% do peso do grão *in natura*. Para Lorenzett, Neuhaus e Schwab (2012), com base em dados obtidos em uma entrevista estruturada, realizada pelos autores, com a empresa Beneficiamento de Grãos Ltda., em Santa Maria-RS, os resíduos totais da unidade são de 34% do peso inicial de arroz. A casca representa 20% destes; o farelo, 9%; e os grãos quebrados e descartados durante o processo, 5%.

### 2.2.2 Certificações e Normas Ambientais

A Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Estado do Rio Grande do Sul (FEPAM) possui uma diretriz técnica específica (N°002/2011) para a gestão de resíduos na indústria de beneficiamento de arroz. Para que a unidade seja licenciada ambientalmente, é preciso elaborar uma proposta que destine os resíduos do processo de forma adequada entre as

alternativas listadas. Entre elas, há desde a reutilização do resíduo em outro processo de produção, a compostagem, a geração de energia, até a destinação em aterros sanitários (FEPAM, 2011).

A Lei Federal 12.305/2010, sobre a política nacional de resíduos sólidos, criou uma hierarquia em relação à disposição final dos resíduos que deve respeitar a ordem mostrada na Figura 5 (MMA, 2011). Assim, a destinação em aterro sanitário só pode ser uma opção para o descarte dos resíduos sem viabilidade econômica de recuperação.

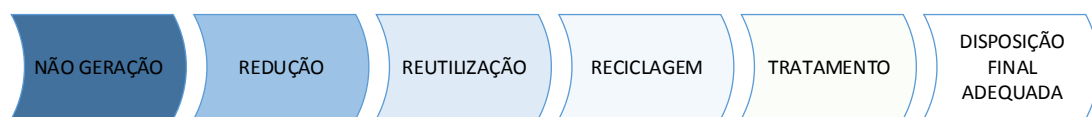


Figura 5 - Hierarquia disposição dos resíduos sólidos  
Fonte: Adaptado de MMA (2011)

Cada país possui diferenças nas suas políticas de gestão de resíduos, entretanto, há um ponto que vale ser levantado que não consta na hierarquia atual brasileira. A província do Québec (Canadá), por exemplo, já vem sinalizando, por meio do Ministério do Desenvolvimento Durável, a necessidade de desmembrar o bloco de “tratamento” ilustrado na Figura 5 em valorização de resíduos e valorização energética. Ou seja, a utilização destes como matéria-prima de outros processos de produção deve ser priorizada antes da queima para geração energética (TREMPLAY, 2010).

A crescente preocupação mundial com o meio ambiente faz com que as empresas estejam cada vez mais interessadas em mostrar responsabilidade ambiental que vão além de somente cumprir as normas ambientais (MARQUES, 2010). A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) possui certificações, como a NBR ISO 14001, que tem como objetivo garantir que o sistema de gestão ambiental seja eficaz, estruturado e integrado ao conjunto das atividades de gestão (ABNT, 2004). Assim, as empresas estão usando estratégias ambientais como *marketing*, melhorando a imagem frente ao mercado, e também como uma maneira de reduzir custos, pela redução e reutilização de resíduos ou venda de subprodutos para outras empresas (MARQUES, 2010).

### 2.2.3 Destinação dos Resíduos

Na subseção 2.2.1 vimos que os três principais resíduos formados na indústria de beneficiamento do arroz são o farelo, a quirera e a casca. Os dois primeiros possuem alto valor nutricional e são, normalmente, vendidos para a fabricação de ração animal (LORENZETT; NEUHAUS; SCHWAB, 2012). Entretanto, a CA possui baixa propriedade nutritiva e elevado teor de sílica, impedindo o seu uso para o consumo animal (DINIZ, 2005). Assim, a combustão é uma das opções utilizadas hoje para a destinação desse resíduo; entretanto, a queima leva à formação de poluentes e, se não feita de forma controlada, leva à perda do aproveitamento energético (GUIMARÃES *et al.*, 2014). Devido à alta quantidade formada desse resíduo, ele é um grande problema encontrado hoje pela indústria arroseira, que, se não queimado, é distribuído gratuitamente, e, muitas vezes, o aterro sanitário ainda é o seu destino final. A casca possui uma lenta decomposição e libera uma grande quantidade de metano quando decomposta, causando sérios impactos ao meio ambiente (LORENZETT; NEUHAUS; SCHWAB, 2012; GUIMARÃES *et al.*, 2014).

## 2.3 OUTRAS DESTINAÇÕES PARA A CASCA DE ARROZ

A necessidade de encontrar novas destinações para a CA que visem agregar valor ao resíduo em questão, e, conseqüentemente, a encontrar uma outra destinação além da combustão ou da disposição em aterros sanitários, vem incentivando inúmeras pesquisas acadêmicas. A Figura 6 mostra os principais processos termoquímicos aplicados à CA e os principais produtos obtidos. Como podemos ver, a pirólise mostra-se atrativa por ser um processo que gera produtos que podem ter um maior valor agregado, como o carvão vegetal e o líquido combustível (MAYER *et al.*, 2006).



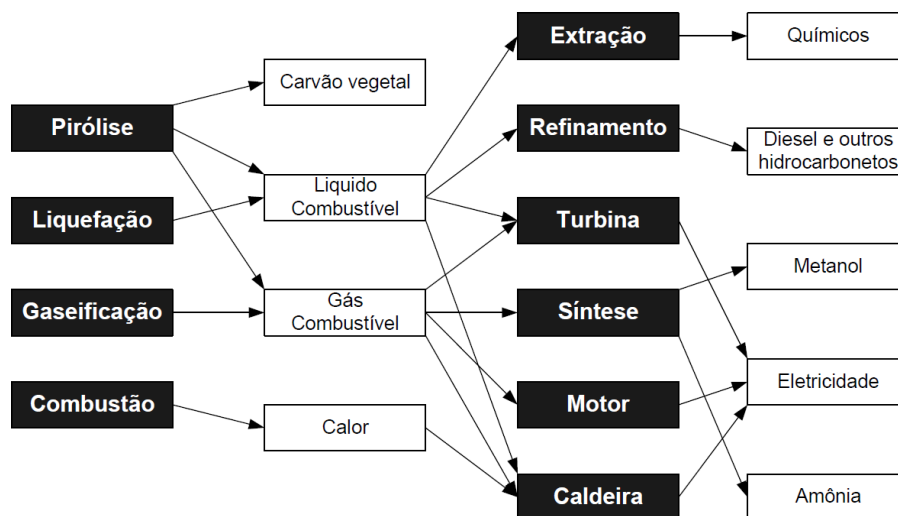


Figura 6 - Processos termoquímicos aplicados à biomassa

Fonte: MAYER *et al.* (2006)

A pirólise de biomassas ganha destaque como alternativa para a conversão de resíduos, já que, por meio dessa, é possível obter líquido combustível (bio-óleo) à pressão atmosférica (GUIMARÃES *et al.*, 2014). Além desse, há a formação de carvão vegetal e de gás combustível, e a proporção entre os três produtos formados varia de acordo com a composição da biomassa, os parâmetros de operação (temperatura e tempo de residência) e a granulometria da biomassa (ALMEIDA, 2010). Na Figura 7, o processo de pirólise é ilustrado: a biomassa é seca e triturada, etapas essas que influenciam diretamente nos rendimentos de bio-óleo obtido, e, depois, a CA segue para o reator de pirólise, onde é submetida ao tratamento térmico à temperatura controlada sem a presença de  $O_2$ . O produto gasoso é reutilizado dentro no próprio processo, como gás de fluidização para o reator ou como fonte de calor para a etapa de secagem (ALMEIDA, 2008). Devido a isso, a pirólise é um processo autossustentável energeticamente, assim, torna-se uma alternativa atrativa tanto em termos teóricos como práticos (DINIZ, 2005).

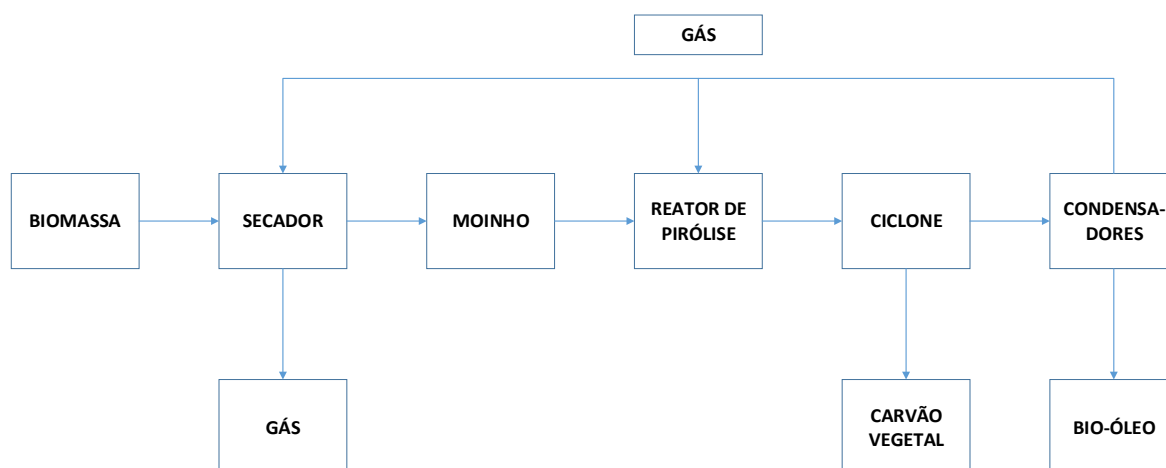


Figura 7 - Esquema do processo de pirólise. Fonte: Adaptado de ALMEIDA (2008)

De acordo com Almeida (2010) e também Almeida (2008), a temperatura e o tempo de residência interferem diretamente nos rendimentos os produtos. Na Tabela 1, podemos ver que a pirólise rápida é a que favorece uma maior porcentagem de líquido para biomassas em geral.

Tabela 1 - Rendimentos típicos para algumas biomassas por tipo de pirólise

Processo	Condições Operacionais	Líquido (%)	Sólido (%)	Gás (%)
<b>Pirólise Lenta (carbonização)</b>	Temperaturas Baixas ~400°C Tempo de Residência – horas/dias	30	35	35
<b>Pirólise Rápida</b>	Temperaturas Moderadas ~500°C Tempo de Residência Baixo – 1-5s	75	12	13
<b>Pirólise tipo Gaseificação</b>	Temperaturas Elevadas ~800°C Tempo de Residência Longo	5	10	85

Fonte: Adaptado de Almeida (2008)

Para a CA especificamente, Guimarães *et al.* (2014) analisaram a influência da temperatura nos rendimentos obtidos no processo de pirólise rápida, que pode ser vista na Figura 8. As porcentagens de líquido obtidas variaram entre 45 e 25% de rendimento e a porcentagem de sólido se manteve aproximadamente constante entre 36 e 38% do produto total. Assim, baseado no gráfico em questão, é possível analisar que a temperatura

influencia diretamente na relação líquido/gás. A partir de uma temperatura de 587°C, a porcentagem de gás passa a ser superior a de bio-óleo formada, ou seja, favorecendo o processo de gaseificação frente à liquefação.

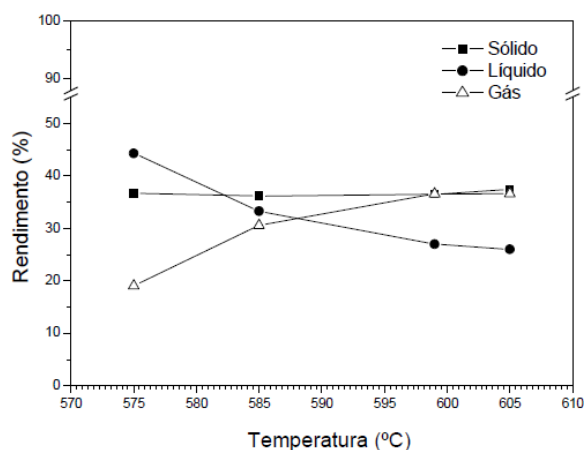


Figura 8 - Rendimentos produtos da pirólise da CA a diferentes temperaturas

Fonte: Guimarães *et al.* (2014)

### 2.3.1 Bio-óleo

Para a biomassa em questão (CA), temos a formação de um biocombustível de segunda geração, sendo, teoricamente, uma melhor alternativa aos combustíveis fósseis que os de primeira geração, já que não é feito a partir de alimentos e, sim, de resíduos agrícolas (GUIMARÃES *et al.*, 2014). Além dessa utilização, o bio-óleo pode ser separado em diversos compostos químicos, proporcionando variadas utilizações ligadas à indústria química e farmacêutica como, por exemplo, resinas, solventes, antissépticos e corantes (ALMEIDA, 2010).

A conversão da CA em bio-óleo, além de agregar valor ao resíduo, soluciona um grande problema ligado à logística desse. A armazenagem e o transporte da CA, por possuir uma baixa densidade, são complicados e agregam um alto custo por tonelada. Dessa forma, ao ser convertida em bio-óleo, temos uma otimização dos arcos logísticos das empresas beneficiadoras (DINIZ, 2005).

### 2.3.2 Biochar

O produto sólido da pirólise de uma biomassa é o carvão vegetal (*biochar*) que pode ser queimado para a produção de energia. Para o caso do *biochar* proveniente da CA, por ser rico em sílica, muitas outras aplicações tornam-se atrativas como a utilização para a produção de zeólitas, para a substituição parcial do cimento no concreto, para a adubação, para o suporte de catalisadores metálicos, entre outras (FOLLETO *et al.*, 2005). Esse carvão proveniente da pirólise é formado principalmente pelas cinzas da casca de arroz (CCA), pelo carbono residual e por voláteis remanescentes (ALVAREZ *et al.*, 2014). O conteúdo de sílica presente na cinza da casca de arroz (CCA) varia entre 90% a 95%, e, para se obter uma sílica amorfa com boa reatividade, o processo térmico deve ser controlado, não ultrapassando a temperatura de 700°C. A queima a temperaturas mais elevadas leva à formação de uma sílica cristalina com uma menor reatividade e, por isso, possui um menor número de aplicações (DAFICO, 2015). Na CCA temos, além da sílica, a presença de outros componentes como, por exemplo, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, CaO, MgO e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que podem ser desejáveis ou não, dependendo do produto de interesse (DAFICO, 2015; ISLABÃO, 2013).

### 2.3.3 Gás

O biogás, resultante do processo de pirólise da biomassa, é uma mistura de vários gases, essencialmente o CO, o CO<sub>2</sub> e o H<sub>2</sub>. O mesmo pode ser utilizado dentro do próprio processo da indústria de beneficiamento, na etapa de secagem dos grãos ou na utilização como gás de fluidização do reator de pirólise, diminuindo, assim, os custos operacionais (ALMEIDA, 2008; SOARES *et al.*, 2014).

### 3 CONTEXTUALIZAÇÃO DA CASCA DE ARROZ NO RS

Neste capítulo serão conectados dois temas principais: a distribuição da produção de arroz pelas regiões do RS e a destinação atual da CA, obtida pela literatura e pela pesquisa feita com as principais empresas gaúchas, podendo, assim, classificar o grau da problemática do resíduo no estado.

#### 3.1 PRODUÇÃO DE ARROZ NO RS POR REGIÃO

Pelos dados apresentados na Tabela 2, podemos notar que a produção de arroz é concentrada na parte sul do estado. As regiões 1, 2 e 3, sinalizadas na Figura 9, produzem o equivalente a 85% da safra do RS (IRGA, 2015). Para a estimação das toneladas de CA, foi utilizada a aproximação de 20% do peso do arroz, dado esse encontrado na literatura e já abordado na subseção 2.2.1. Dessa forma, foi possível estimar a produção de CA no estado em 1,7 Mt/ano.

Tabela 2 - Produção por região do estado

Safra 2014-2015	Legenda	Produção (t/ano)	Casca de Arroz (t/ano)
Sudoeste	1	3.845.267	769.053
Metropolitana	2	1.908.115	381.623
Sudeste	3	1.669.513	333.903
Centro Ocidental	4	787.184	157.437
Centro Oriental	5	472.538	94.508
Noroeste	6	36.835	7.367
Nordeste	7	0	0
<b>Total Geral</b>		<b>8.719.452</b>	<b>1,743,890</b>

Fonte: Adaptado de IRGA (2015)

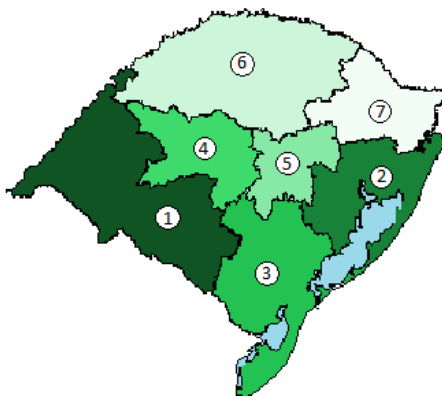


Figura 9 - Mapa das regiões produtoras de arroz no estado

Fonte: Elaborada pela autora

### 3.2 PESQUISA DE MERCADO: DESTINAÇÃO ATUAL DOS RESÍDUOS

A pesquisa foi feita via e-mail e foi perguntado às empresas quais são as destinações atuais de cada um dos resíduos gerados (CA, farelo e quirera) e suas respectivas porcentagens por destinação. Foram contatadas as 40 principais empresas presentes no Ranking de Beneficiamento do IRGA e as respostas obtidas encontram-se na Tabela 15 no Anexo A (IRGA,2014b). Esses dados foram comparados com os dados da literatura ao longo deste capítulo. Para o farelo e a quirera, foram confirmados os dados encontrados na literatura mencionados na subseção 2.2.3. Eles são considerados atualmente como subprodutos, e não mais como resíduos, uma vez que são vendidos na sua totalidade em todas as empresas pesquisadas, sendo a destinação para ração animal a principal aplicação. Além dessa, o farelo também foi citado como venda para aviários e para extração de óleo. As porcentagens de farelo e quirera estão de acordo com o encontrado na subseção 2.2.1: 10% para o farelo e 4% para a quirera, frente aos dados da literatura de 9% e 5%, respectivamente (LORENZETT; NEUHAUS; SCHWAB, 2012).

Em relação à CA, os resultados obtidos através da pesquisa divergiam devido ao fato de que algumas das empresas pesquisadas possuem usinas de geração de energia elétrica (GEE). Assim, para chegarmos a uma aproximação do excedente de casca de arroz, foi preciso separá-las em dois grupos: empresas que possuem e que não possuem unidade de GEE.

### 3.2.1 Empresas com Unidades GEE

Segundo a ANEEL (2015), temos 6 unidades no Estado que utilizam a CA como matéria-prima para GEE e a potência outorgada de cada uma delas pode ser vista na Tabela 3 abaixo na coluna 4. Na literatura, foi encontrada a quantidade de CA que a Usina Termoelétrica de São Borja utiliza anualmente para a sua produção de energia, assim, chegamos em uma relação de 7,8t/kW/ano, esta quantidade de casca é comprada dos produtores da região (IRGA, 2012). Dessa forma, foi possível, através das potências outorgadas de cada unidade, disponível no site da Aneel, estimar a quantidade de CA necessária para suprir a GEE de cada uma delas. Esse valor de CA destinado à GEE foi comparado com a quantidade total de resíduo que cada unidade gera anualmente, determinando o quanto do resíduo da unidade está destinado a esse fim. As informações de produção anual foram retiradas do Ranking do IRGA (2014b), e a aproximação de CA gerada foi feita considerando a mesma premissa anterior de que a CA representa 20% do peso do grão *in natura*. Todos esses valores calculados encontram-se na Tabela 3.

Após chegar a uma % calculada de CA destinada a GEE, comparamos esse resultado com o valor que as unidades responderam na pesquisa. Foi possível notar que o valor calculado está em linha com o que as empresas responderam e, assim, é válida a aproximação de que 256kt/ano de casca são destinadas no estado para a GEE, sendo todas essas empresas localizadas na região Sudoeste do estado.

Tabela 3 - Cálculo estimado da quantidade de CA utilizada no RS para GEE

Empresa	Produção Arroz (t/ano)	Casca (t/ano)	Potência Outorgada (kW)	Casca Necessária para GEE (t/ano)	% CA total utilizada para GEE	% CA para GEE obtida pela pesquisa	Cidade
Camil Alimentos	758604	151721	8200	64000	42%	Sem retorno	Itaqui
Urbano Agroindustrial	200553	40111	2200	17171	43%	50% da produção	São Gabriel
Caal	141613	28323	3825	29854	105%	100% produção + compra externa	Alegrete
Engenho Coradini	74504	14901	1200	9366	63%	Sem retorno	Dom pedrito
Silica Verde do Arroz	140417	28083	4900	38244	136%	100% produção + compra externa	Alegrete
UTE São Borja	0	0	12500	97561	100%		São Borja
Referência	IRGA (2014b)	Estimado. Premissa de 20% do peso do grão	Aneel (2015)	Estimado. Premissa de 7,8t/kW	Estimado	Dados da Tabela 15 Anexo A	
<b>Total</b>	<b>1315691</b>	<b>263138</b>	<b>32825</b>	<b>256195</b>			

Fonte: Elaborada pela autora, ANEEL (2015), IRGA (2014b), IRGA (2012)

### 3.2.2 Empresas sem Unidades GEE

Das empresas que responderam à pesquisa, duas não possuem unidade de GEE e utilizam a casca de arroz somente para a queima a fim de suprir a necessidade de calor da etapa de secagem da indústria de beneficiamento. A porcentagem informada por elas está de acordo com a porcentagem obtida por Walter e Rossato (2010) na pesquisa que realizaram com 16 empresas da região de Restinga Seca, como pode ser visto na Tabela 4. Assim, é possível ver que, quando a empresa não possui uma unidade de GEE, a quantidade de casca queimada é limitada pela necessidade de calor que a etapa de secagem necessita, sendo utilizados, aproximadamente, 30% da CA gerada pela empresa. Os outros 70% seguem sem utilização e são distribuídos gratuitamente. Utilizaremos essas porcentagens para aproximar a quantidade de CA excedente no estado.

Tabela 4 - Porcentagem de CA utilizada por empresas que não geram EE

Fábrica/Fonte	Casca
Demello	33% Queimada para a etapa de secagem 66% Distribuída gratuitamente
Josepar	25% Queimada para a etapa de secagem 75% Distribuída gratuitamente
(WALTER; ROSSATO, 2010)	31% Destinada para geração de energia

Fonte: Elaborada pela autora e Walter e Rossato (2010)

### 3.2.3 Estimativa Final da CA Excedente no Estado

Consolidando os resultados acima obtidos, a região Sudoeste, região 1 da Figura 9, é a única em que há produção de energia elétrica, assim, é a que tem a maior porcentagem de utilização da CA, o que pode ser visto na Tabela 5. As outras regiões, por utilizarem a CA somente para geração de calor para suprir a necessidade da etapa de secagem, utilizam, em média, 30% da CA produzida. Dessa maneira, podemos aproximar que, atualmente, há 981 kt/ano de CA excedentes e a CA continua sendo um resíduo que causa um grande problema ao estado devido à quantidade expressiva que não possui um valor agregado e, conseqüentemente, não possui uma destinação adequada.



Tabela 5 - Estimativa final das toneladas/ano de CA excedentes no RS

Safra 2014-2015	Produção (t/ano)	Casca de Arroz (t/ano)	Casca Utilizada para GEE (t/ano)	Casca para Etapa de Secagem	% CA Utilizada	Casca Excedente (t/ano)	% CA excedente
Sudoeste	3.845.267	769.053	256.195	153.857	53%	359.001	47%
Metropolitana	1.908.115	381.623	-	114.487	30%	267.136	70%
Sudeste	1.669.513	333.903	-	100.171	30%	233.732	70%
Centro Ocidental	787.184	157.437	-	47.231	30%	110.206	70%
Centro Oriental	472.538	94.508	-	28.352	30%	66.155	70%
Noroeste	36.835	7.367	-	2.210	30%	5.157	70%
<b>Total</b>	<b>8.719.452</b>	<b>1.743.890</b>	<b>256.195</b>	<b>446.309</b>		<b>1.041.387</b>	<b>60%</b>

Fonte: Elaborada pela autora

Nesse cenário, a pirólise mostra-se uma alternativa promissora para encontrar novas aplicações para a CA, diminuindo os impactos ambientais causados pela falta de destinação para esse resíduo, além de adicionar valor a um produto que até então é distribuído gratuitamente em aproximadamente 60% do total produzido. Levando em conta os rendimentos obtidos por Guimarães *et al.* (2014) e mostrados na Figura 8, para uma temperatura de 580°C, consideramos uma porcentagem de conversão de CA em bio-óleo e *biochar* em 40% e 37%, respectivamente. A quantidade de produto equivalente é mostrada na Tabela 6.

Tabela 6 - Equivalência de CA excedente em produtos de pirólise

Produto	Toneladas/ano
<b>Casca Excedente</b>	<b>981.450</b>
Bio-óleo Equivalente	392.580
<i>Biochar</i> Equivalente	363.136

Fonte: Elaborada pela autora

O *biochar* é formado por voláteis, carbono e a CCA. Essa última é formada principalmente por sílica e possui inúmeras aplicações. A porcentagem de cada um dos produtos no *biochar* varia com a temperatura como pode ser visto na Figura 10 (ALVAREZ *et al.*, 2014). Para o cálculo de *biochar* equivalente da Tabela 6 utilizamos os dados da pirólise de Guimarães *et al.* (2014) a 580°C, assim, podemos aproximar que, para essa mesma temperatura, 50% do *biochar* é formado pelas cinzas (CCA), representando 181.6 kt/ano.

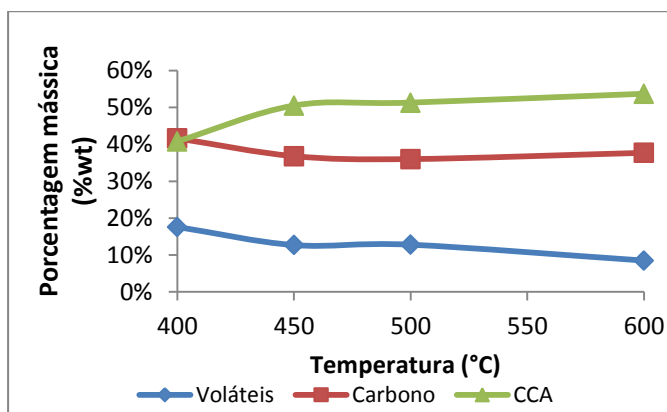


Figura 10 – Composição do *biochar* a diferentes temperaturas de pirólise

Fonte: Adaptado de Alvarez *et al.* (2014)

Nos próximos capítulos estudaremos as potenciais aplicações da CCA, principal produto com valor agregado do *biochar*, e do bio-óleo, visando a encontrar possíveis oportunidades de mercado que adicionem valor aos produtos em questão e que ajudem a absorver o excedente de CA existente no estado.

## 4 APLICAÇÕES DA CINZA DA CASCA DE ARROZ

A CCA, por ser constituída por uma grande quantidade de sílica, pode ser utilizada em inúmeras aplicações já introduzidas na subseção 2.3.2. Neste capítulo, aprofundaremos o estudo nas aplicações em zeólitas, em adubo, em substituição ao cimento e em estabilizantes de cerveja.

### 4.1 ZEÓLITAS

Catalisadores são fundamentais para garantir a sustentabilidade industrial uma vez que possuem um duplo objetivo: proteção ambiental e ganhos econômicos. Os catalisadores auxiliam na melhor utilização dos recursos naturais, na redução da quantidade de subproduto formada, na eliminação de efluentes contaminantes e na redução de gastos energéticos ligados ao processo. No setor da refinaria e petroquímica, as zeólitas são os catalisadores heterogêneos mais utilizados (MARTÍNEZ; CORMA, 2011).

As zeólitas são formadas por uma estrutura cristalina de silicatos e aluminossilicatos, que formam canais e cavidades, garantindo uma grande área superficial específica e uma alta capacidade de adsorção (ENZWEILER; COUTINHO; SCHWAAB, 2013). Para a obtenção dessas, a utilização de uma sílica amorfa é recomendada, uma vez que essa possui uma maior reatividade que a sílica cristalina, garantindo, assim, uma melhor adsorção (DAFICO, 2015; ENZWEILER; COUTINHO; SCHWAAB, 2013). Por isso, a pirólise é uma alternativa importante para a produção de sílica amorfa, por se tratar de um processo com temperatura controlada, favorece a formação dessa fase (DAFICO, 2015).

Um ponto importante a ser levado em conta é que, devido à alta reatividade da sílica amorfa com óxidos metálicos, as outras impurezas presentes na cinza, como os cátions de potássio, interagem com ela diminuindo consideravelmente a área superficial dessa. Além disso, a presença de cátions metálicos acelera a cristalização da sílica, diminuindo também a sua reatividade. Esses óxidos não são removidos com o tratamento térmico da pirólise e surge a necessidade de se avaliar um tratamento ácido preventivo a que a CA deve ser submetida antes do processo de pirólise para retirar essas impurezas. O ácido mais aplicado

para isso é o HCl, e sua utilização não afeta a estrutura da sílica amorfa obtida depois da pirólise (SILVA JUNIOR, 2009; DELLA *et al.*, 2006).

Dessa maneira, para aplicações como zeólitas, em que precisamos de uma sílica com altíssima área superficial, a necessidade de um tratamento preventivo é inevitável, uma vez que, segundo Della *et al.* (2006), a maior área específica obtida para a sílica sem tratamento foi de 81 m<sup>2</sup>/g, bem inferior às sílicas-gels do mercado, que possuem aproximadamente 450 m<sup>2</sup>/g de área superficial. Quando a lixívia ácida é feita anteriormente ao tratamento térmico, é possível obter sílica com área em torno de 300 m<sup>2</sup>/g. Embora inferior às comerciais, somente assim a sílica pode ser considerada para esse tipo de aplicação.

A Fábrica Carioca de Catalisadores é a empresa líder na América do Sul no mercado de catalisadores de Craqueamento Catalítico (FCC), abastecendo, inclusive, a necessidade desses nas refinarias da Petrobrás (LESSA, 2004). O catalisador é formado por matrizes e pela zeólita, que, por exemplo, no caso da ZSM-5, a razão entre SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é de 40 (CHAREONPANICH, 2004). As matrizes presentes no catalisador são a matriz ativa (alumina), que converte os hidrocarbonetos pesados que não conseguem entrar dentro dos poros da zeólita; a matriz inerte (calcium), utilizada como meio de enchimento e conferindo propriedades estruturais ao catalisador; e a matriz sintética (sílica), responsável por incorporar a matriz ativa à zeólita (GARCIA; CRUZ; BRAGANÇA, 2009; EINSFELDT, 2006). Dessa forma, podemos concluir que o óxido de silício não representa a totalidade do catalisador. Segundo Einsfeldt (2006), a zeólita compõe entre 15 a 50% do peso do catalisador e a matriz ativa representa de 5 a 30% desse. A matriz inerte não faz parte da zeólita e, sim, do catalisador. Assim, no mínimo 50% do catalisador não é formado por sílica.

Na Figura 11 abaixo, é possível notar que a necessidade de catalisador anual do Brasil em 2004 era 35 kt. Como não foi encontrado um valor mais recente, foi feita uma aproximação grosseira para crescimento da demanda de forma linear. Assim, em 2015, teremos uma demanda de 43,9 kt de catalisador FCC no Brasil.

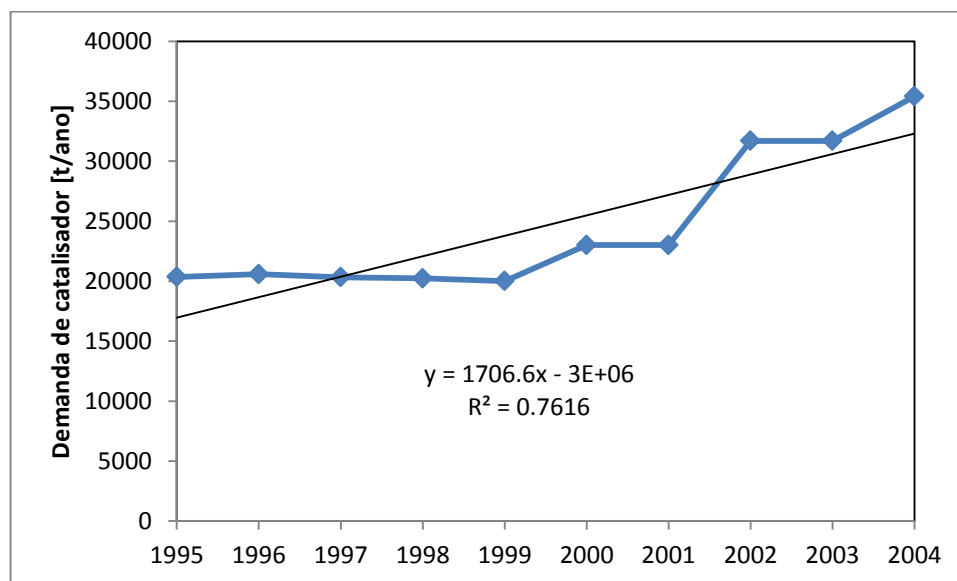


Figura 11 – Demanda anual de catalisador de FCC

Fonte: Adaptado de Schmal e Cardoso (2003)

Da subseção 3.2.3, temos que a quantidade de CCA gerada é 181,6 kt. Se considerarmos que a porcentagem de sílica presente nas cinzas é 92,5%, média dos valores levantados na subseção 2.3.2, o excedente de sílica é de 168 kt/ano. Para o catalisador, pelas porcentagens relatadas anteriormente, a quantidade de silício na composição dificilmente não será maior que 50%. Utilizando essa premissa máxima, se substituíssemos todo o óxido de silício presentes nos catalisadores FCC do Brasil, utilizaríamos apenas 12% do nosso excedente de sílica presente na CCA.

Assim, é possível notar que a aplicação em zeólitas não é vantajosa do ponto de vista operacional, uma vez que, se o desejo for trabalhar com um modelo descentralizado de produção, em que cada agricultor pirolise localmente o excedente de casca, trabalhar com ácidos concentrados nesse local não é algo viável. Além disso, a quantidade de sílica que pode ser absorvida por esse mercado é baixa. Agregado a isso, a principal produtora de catalisador está presente no Rio de Janeiro, o que adicionaria um elevado custo logístico de levar o produto final até o mercado consumidor. Em uma cotação informal feita com a empresa Rodoseni Transportes, o custo de transporte de Porto Alegre até Rio de Janeiro seria de aproximadamente 300 reais/tonelada. Em contrapartida, a aplicação em zeólitas

agregaria um valor significativo à CCA, uma vez que poderia ser vendida como sílica gel, porém o modelo de negócio deve ser diferente, avaliando-se a implantação de uma central próxima a algumas unidades produtoras que recolha a casca e se encarregue da operação.

#### 4.2 CONCRETO

A indústria de cimento é responsável por 5% da emissão mundial de CO<sub>2</sub> e, por isso, possíveis substitutos do Cimento Portland (CP) são cada vez mais procurados. As cinzas provenientes de caldeiras industriais, devido à queima à elevada temperatura, possuem uma alta quantidade de carbono, refletindo na coloração preta do resíduo, e contêm uma sílica cristalina pouco reativa. Assim, a pirólise da CCA surge como uma boa alternativa ao CP uma vez que, por ser a temperatura controlada, o produto final é uma sílica amorfa e reativa e com porcentagens de carbono aceitáveis (WILSON, 2012). A empresa Sílica Verde do Arroz, que pertence à empresa Pilecco Nobre, já produz comercialmente CCA com sílica amorfa a 95%, obtida através de uma queima controlada da CA (PILECCO NOBRE, 2015).

Segundo Dafico (2015), é possível substituir até 70% do cimento por CCA na formulação do concreto, entretanto, a substituição de 10% do CP por CCA são suficientes para que não haja nenhum efeito adverso ao material e para que se garanta o aumento da resistência mecânica, além de uma diminuição da porosidade, reduzindo a permeabilidade de água e de agentes agressivos.

O consumo de cimento no RS em 2014 foi de 11.745 kt, assim a substituição de 1,6% desse por CCA já utilizaria todo o excedente de CCA do estado mostrado na subseção 3.2.3 (SNIC, 2014). O preço comercial do cimento, segundo informações do site da Leroymerlin, é, em média, 1,5 reais/kg.

Essa aplicação se mostra positiva para o quesito ambiental, não só absorvendo todo o excedente de CCA pirolisado, quanto diminuindo a quantidade de CO<sub>2</sub> emitido, devido à redução da produção de cimento. Em relação ao valor agregado, o preço que se consegue é baixo, uma vez que não pode ser superior ao preço do cimento comercial.

Novos estudos avaliam a utilização da sílica presente na CCA para aplicação como microsílica ativa em concreto de alto desempenho, adicionando valor ao produto não somente como substituto do cimento, mas como aditivo, devido a sua área superficial e reatividade (DAFICO, 2015). Por exemplo, em uma obra feita pelo DAER, o custo da sílica

ativa é 3,5 vezes superior ao custo do CP (DAER, 2009). Para esse fim, a área superficial da sílica sem tratamento ácido seria suficiente, já que foi obtida uma área de  $81\text{m}^2/\text{g}$  frente a uma de 15 a  $28\text{m}^2/\text{g}$  para as microssílicas comerciais. Além disso, a pureza encontrada também foi superior, porém há a necessidade de moer o produto para obter um tamanho de partícula compatível (DELLA *et al.*, 2006). Esses dados comparativos podem ser visto na Tabela 7.

Tabela 7 – Comparação entre sílica ativa comercial e a CCA

Parâmetros	Sílica Ativa Comercial	CCA
Teor de Sílica	78% a 98%	92,50%
Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	30	81
Tamanho médio partícula ( $\mu\text{m}$ )	0,03 a 0,15	0,68
Estrutura	Amorfa	Amorfa

Fonte: Della *et al.* (2006)

Apesar desses bons resultados laboratoriais, essa nova aplicação da CCA pode encontrar, na prática, mais resistência, uma vez que a utilização de materiais alternativos em concreto de alto desempenho é mais arriscada se comparada ao uso em concretos comuns. Assim, uma vez consolidado o mercado em aplicações ordinárias, haverá precedentes para aplicações mais desafiadoras e que agreguem um maior valor ao produto, sendo esse, inclusive, superior ao preço do quilo do arroz vendido no supermercado.

#### 4.3 ADUBO

A CCA é composta predominantemente por óxido de silício, como já foi visto anteriormente, e além desse, há a presença de vários nutrientes, os quais eram considerados como impurezas nas aplicações anteriores, mas, nessa nova utilização, são importantes. Isso porque o adubo e o fertilizante devem fornecer ao solo macronutrientes como nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e enxofre (S) (AMARO, 2015). Uma pesquisa sobre a composição de diferentes CCA foi feita por Islabão (2013) e encontra-se no Anexo A na Figura 12. Dos macronutrientes acima descritos, todos

podem estar presentes na CCA e, por isso, a venda como adubo torna-se uma possível aplicação.

A utilização de CCA como adubo foi estudada e mostrou-se eficiente na correção do pH do solo. Para obter um pH ótimo de 6, partindo de um solo de 5,3, foram necessárias 80 t/ha. Além disso, a CCA melhorou os atributos físicos como densidade e porosidade e teve boa resposta no fornecimento de macronutrientes ao solo, sobretudo para Si, P e cátions trocáveis (Ca, Mg, K e Na) (ISLABÃO, 2013).

Essa aplicação pode facilmente absorver o excedente de CCA, já que a área plantada no estado é em torno de 8 Mha. Para utilizar toda a CCA produzida, seriam necessários somente 2,25 kha, ou seja, menos de 0,05% dos hectares cultiváveis do estado (FARSUL, 2013). Inclusive, podemos notar que a CCA analisada por Islabão (2013) possui um elevado teor de carbono, assim, essa aplicação pode ser uma opção não somente para absorver a CCA excedente como também o próprio *biochar*, já que a elevada quantidade de carbono não impactou nos resultados obtidos por Islabão (2013).

Em relação ao valor agregado ao resíduo, foi feita uma cotação à empresa Agronelli sobre o produto Agrosilício. Esse é utilizado como fertilizante para corrigir o pH do solo e aumentar a resistência das plantas, sendo fonte de óxido de silício (22,4%), cálcio (34,9%) e magnésio (9,9%) (AGRONELLI, 2015). Assim, apesar desse produto comercializado possuir menos silício que a CCA na sua composição, ele é utilizado na adubação com mesmo objetivo que a CCA teria, e, por isso, o preço agregado à CCA não pode ser superior ao preço comercial do Agrosilício, que é de 69 reais/tonelada.

A aplicação como adubo teria capacidade de absorver o excedente de CCA, entretanto, o valor do produto final é baixíssimo. Essa informação justifica o dado encontrado por Walter e Rossato (2010) de que 58% da CA é doada a agricultores para adubação. Ou seja, dos 70% de CA distribuídos gratuitamente, a aplicação como adubo absorve 83% dessa CA sem valor agregado.

#### 4.4 ESTABILIZANTE DE CERVEJA

No processo de produção de cerveja, o PVPP (Polivinilpolipirrolidona) é utilizado como estabilizante, eliminando taninos e polifenóis para que esses não reajam com a proteína, gerando turbidez. A sílica gel também pode ser empregada para esse fim, devido a sua



característica adsorvente que retira do meio algumas proteínas responsáveis pela turvação. Entretanto, o resultado obtido com o PVPP é mais eficaz, porém é mais caro que a sílica, custando, em média, 6 USD/hL produzido. Assim, muitas empresas optam por utilizar uma mistura dos dois produtos, procurando o melhor custo-benefício (ZUPPARDO, 2010).

A sílica gel comercial possui alta área superficial, entre 400 e 500 m<sup>2</sup>/g (VERMA, 2015). Dessa forma, para se utilizar a sílica presente na CCA, um tratamento ácido é inevitável para retirar as impurezas e aumentar a área específica dessa e, somente assim, a sílica da CCA pode ser cogitada para atuar como estabilizante.

A quantidade de estabilizante utilizada varia entre 15-100 g/hL, dependendo do tipo de cerveja que se deseja produzir, assim, consideraremos, para um cálculo estimativo, uma mistura de 30 g/hL de PVPP e 30 g/hL de sílica gel (REINOLD, 2013). A produção anual da maior empresa de bebidas do Brasil é de, aproximadamente, 86 MhL. Nesse cenário, seria necessário menos de 3 kt de óxido de silício para produzir toda a demanda de cerveja dessa empresa, representando menos de 2% do excedente de CCA.

Essa aplicação é a menos viável das abordadas, já que a sílica não é o estabilizante que tem o melhor desempenho para o produto em questão, e a utilização de uma sílica com impurezas proveniente de resíduos industriais pode acarretar diferença de gosto na cerveja. Além disso, a quantidade que o mercado consegue absorver nessa aplicação é mínima, pois o valor acima calculado, 2%, está considerando a produção nacional de cerveja da principal empresa do país. Por fim, a necessidade de um tratamento ácido preventivo, para garantir área superficial, não está em linha com a atividade-fim da sílica, uma vez que ela será usada em uma empresa alimentícia. Apesar disto, o valor agregado ao produto poderia ser elevado, já que o valor do PVPP é de 6 USD/hl produzido, ou seja, aproximadamente, 100 USD/kg de PVPP.

#### 4.5 COMPARATIVO ENTRE AS APLICAÇÕES CCA

Das aplicações acima estudadas, podemos ver que elas possuem prós e contras em relação a temas como a quantidade de CCA que o mercado consegue absorver, o valor que é possível agregar ao produto e a necessidade ou não de pré-tratamentos aplicados à CCA

antes do tratamento térmico, dificultando a operação. Na Tabela 8, valores de 1 a 5 foram dados, sendo 1 a pior resposta e 5 a melhor, em relação aos assuntos abordados.

Tabela 8 – Tabela comparativa entre as diferentes aplicações da CCA

Aplicação	Absorção no Mercado	Valor Agregado	Pré-tratamentos	TOTAL
Zeólita	2	5	1	<b>8</b>
Concreto Comum	5	2	5	<b>12</b>
Concreto de Alto Desempenho	4	3	5	<b>12</b>
Adubo	5	1	5	<b>11</b>
Estabilizante de Cerveja	1	4	1	<b>6</b>

Fonte: Elaborada pela autora

Pelos resultados da tabela acima, podemos concluir que as aplicações que necessitam uma grande área superficial, ou seja, estão interessadas na sílica devido a sua elevada capacidade de adsorção (zeólita e estabilizante de cerveja), encontram empecilhos operacionais. A necessidade de um tratamento ácido antes da pirólise, para aumentar a área superficial, inviabiliza essas aplicações, se considerarmos que a pirólise deve ser feita localmente pelos agricultores. Além disso, esses usos possuem uma baixíssima absorção no mercado nacional, aliado a isso, um elevado custo logístico seria necessário para levar esse produto até o mercado consumidor. Assim, apesar de terem um elevado valor agregado, não são aplicações potenciais para resolver o problema da CA no estado do Rio Grande do Sul.

O adubo é um uso que pode e vem absorvendo esse excesso de casca de arroz, e, inclusive, é uma opção para absorver não só a CCA como também o *biochar*, já que o teor de carbono desse não é problemático para essa aplicação. Ou seja, antes de depositar o resíduo em aterros, a aplicação como adubo deve ser escolhida. Entretanto, o valor do produto final é baixo, e por isso, não é uma aplicação com potencial econômico.

Assim, a aplicação na construção civil é onde temos a possibilidade não somente de absorver esse produto como também de agregar um valor mais significativo. A substituição do cimento pela CCA já é algo que está sendo comercializado pela empresa Pilecco Nobre e pode ser feito pelas outras empresas, uma vez que o mercado tem capacidade para absorver todo o excedente de CCA. Em relação à utilização em concretos de alto desempenho, concretos esses utilizados em construções que precisam de uma melhor performance, ou seja, grandes obras, a CCA tem a possibilidade de substituir a sílica ativa na formulação, uma vez que essa possui boa reatividade, possui uma área superficial superior à comercial e uma

maior pureza, podendo aumentar o desempenho dos concretos. Todavia, essa aplicação ainda precisa de um mercado consolidado, ou seja, quando a utilização da CCA como substituto em cimentos comuns já for uma prática normal, a CCA pode ser vendida como sílica ativa, aumentando o valor agregado.

## 5 APLICAÇÕES DO BIO-ÓLEO

O bio-óleo é o produto líquido da pirólise, e o seu rendimento é muito impactado pelos parâmetros do processo. Por isso, a conversão desse produto ainda é muito estudada, e diversos sistemas são propostos visando a aumentar o rendimento, prevendo como esse se comportará variando parâmetros como temperatura, granulometria, velocidade do vapor e formato do reator (JI-LU, 2007). No decorrer deste trabalho, utilizamos para os cálculos rendimento de 40%, obtido por Guimarães *et al.* (2014) a 580°C. Entretanto, vários autores conseguiram dados mais vantajosos – como, por exemplo, Ji-lu (2007), que aprimorou o sistema de pirólise conseguindo rendimentos maiores e mais constantes, ficando em torno de 53% para diferentes temperaturas, e Alvarez *et al.* (2014) que obtiveram resultados ainda mais surpreendentes de, aproximadamente, 70% em um reator cônico.

As condições operacionais não afetam somente a porcentagem de cada produto, mas, também, a composição final do bio-óleo, que é determinante para as características físico-químicas desse. Quando o bio-óleo possui componentes que possuem uma maior viscosidade, por exemplo, a sua armazenagem e transporte são dificultados. Normalmente, temos a formação de fenóis, éteres, ésteres, cetonas, aldeídos, álcoois, entre outros. Porém, eles variam devido à composição da casca e a parâmetros como temperatura e tempo de pirólise, que estão diretamente relacionados ao modo como a lignina, a celulose e a hemicelulose irão se degradar (DINIZ, 2005).

Assim, há vários estudos que tentam caracterizar esses compostos de maneira a entender como favorecer a formação de um determinado produto em relação a outro, além de poder identificar componentes que possuem potenciais aplicações, agregando valor ao bio-óleo. No Anexo A, nas Figuras 13 e 14, temos os resultados de obtidos por Ji-lu (2007) e Alvarez *et al.* (2014) que foram diferentes entre si, pois, apesar de estarem usando ambos a mesma biomassa (CA), estão realizando um estudo em equipamentos diferentes e em condições operacionais distintas.

O bio-óleo, além de despertar interesses em relação às aplicações que podem ter os componentes que o constituem, é um líquido combustível que pode ser empregado para a geração de energia térmica, elétrica e como substituto de combustíveis fósseis (ALMEIDA, 2008). Essas aplicações serão aprofundadas ao longo deste capítulo.

## 5.1 COMBUSTÍVEL

A necessidade de procurar alternativas para a substituição de combustíveis fósseis é um tema sempre muito debatido e que impulsiona diversos estudos, uma vez que o consumo desses é responsável por uma grande emissão de gases de efeito estufa. Assim, o bioetanol e o biodiesel surgiram como possíveis substitutos e vêm tendo seu uso consolidado, diminuindo o consumo de gasolina. Entretanto, esses biocombustíveis são de primeira geração, assim, para serem usados como fonte de energia, competem com a produção de alimentos (LUZ JUNIOR *et al.*, 2009).

Por isso, biocombustíveis de segunda geração passaram a ser estudados. Entretanto, para o caso do bio-óleo, o seu uso como substituto da gasolina e do diesel tem encontrado dificuldades devido às suas propriedades. Isso porque o bio-óleo possui um baixo poder calorífico (se comparado aos combustíveis comerciais), possui um elevado teor de oxigênio e água, possui alta corrosividade, é instável, é imiscível com hidrocarbonetos e, ainda, não volatiliza completamente (RODRIGUES *et al.*, 2011). Na Tabela 9, é possível ver a diferença entre os poderes caloríficos do bio-óleo frente aos combustíveis comerciais.

Tabela 9 – Poder calorífico superior de diferentes combustíveis

Combustível	PCS [kcal/kg]
Casca de Arroz	3900
Bio-óleo CA	4100
Gasolina Comum	8627
Gasolina Aditivada	9651
Álcool hidratado	6571
Biodiesel	9606

Fonte: Costa *et al.* (2009) e Diniz *et al.* (2004)

Devido às características listadas no parágrafo anterior, o bio-óleo não pode ser utilizado diretamente como combustível. Para esse fim, há a necessidade de um melhoramento do produto em questão, como, exemplo, o craqueamento com zeólita ou a mistura com outro combustível (ALMEIDA, 2008).

Estudos analisaram a combinação de bio-óleo com o diesel, através de uma emulsão com o auxílio de surfactantes. Entretanto, com isso, a qualidade do diesel caiu drasticamente e houve um aumento significativo da corrosividade. Além disso, a alternativa mostrou-se cara devido ao alto custo do surfactante e da energia necessária para o processo. Assim, esse tipo de melhoramento não foi satisfatório (ALMEIDA, 2008).

O craqueamento com zeólitas é, então, a alternativa para poder-se utilizar o bio-óleo como combustível, reduzindo o teor de oxigênio e aumentando a sua estabilidade. Após essa melhoria, o bio-óleo ainda deve ser co-processado em refinarias junto às frações de petróleo. (ALMEIDA, 2008).

Como podemos ver, para poder-se utilizar o bio-óleo como combustível, esse deve passar por dois processos. Muitos estudos ainda devem ser feitos para esse fim, uma vez que o uso do bio-óleo no co-processamento em refinarias pode aumentar a formação de coque, alterar os rendimentos do processo e ainda pode danificar equipamentos devido à corrosividade do biocombustível. Além disso, o baixo poder calorífico do bio-óleo, se comparado com os outros biocombustíveis, como o biodiesel e o bioetanol, mostra que ele ainda tem um grande caminho a percorrer e que essa aplicação ainda não possui, hoje, potencial econômico.

## 5.2 GERAÇÃO DE ENERGIA ESTÁTICA

A utilização do bio-óleo para gerar energia em usos estáticos é uma maneira bem mais viável de substituir os combustíveis fósseis em determinadas aplicações. Com a queima do bio-óleo em motores, turbinas e caldeiras, é possível volatilizá-lo sem maiores dificuldades, devido às altas temperaturas (RODRIGUES *et al.*, 2011). Assim, há a possibilidade de se obter tanto energia elétrica quanto energia térmica a partir do bio-óleo. Inclusive, segundo Diniz (2005), o bio-óleo já foi utilizado para aquecimento de caldeiras em hospitais. Almeida (2008) diz que a utilização em caldeiras já é uma aplicação viável e bem sucedida, e em motores a diesel e em turbinas é promissora.

Já vimos anteriormente que, na indústria de beneficiamento, a CA é destinada para a queima para geração de calor para a etapa de secagem. A pirólise da CA gera o bio-óleo que também pode ser utilizado para esse fim, e esse, como visto na Tabela 9, possui, inclusive, um PCS ligeiramente superior ao da CA. Além disso, a principal vantagem da conversão da

CA em bio-óleo está ligada aos ganhos logísticos, uma vez que a densidade do biocombustível é de aproximadamente 1220 kg/m<sup>3</sup> e a da CA é, em média, 130 kg/m<sup>3</sup>. Assim, se ganha tanto nos custos, diminuindo-os em 10x por kg, quanto na facilidade de armazenagem e de transporte (RODRIGUES *et al.*, 2011; MAYER *et al.*, 2006; WALTER; ROSSATO, 2010).

### 5.3 BIOQUÍMICOS

Já vimos que a composição do bio-óleo é complexa e que essa varia conforme diversos fatores como temperatura, tempo de residência e composição da CA, por isso, cada estudo que analisa a composição do óleo, encontra componentes diferentes. Apesar disso, alguns compostos aparecem com mais frequência, e a ideia de poder extraí-los, agregando valor ao biocombustível, desperta interesse.

Neste capítulo, iremos analisar os resultados obtidos pelo mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRGS, Lucas Manique Raymundo<sup>1</sup>, sobre a composição do bio-óleo após uma pirólise rápida a 550°C e compará-los com a literatura.

Na Tabela 10, podemos observar que o fenol foi o grupo químico mais encontrado, resultado esse também encontrado por Alvarez *et al.* (2014) e mostrado na Figura 13, no Anexo A. As porcentagens encontradas por Raymundo estão considerando somente a fração orgânica, ao passo que as de Alvarez *et al.* (2014) são baseadas na análise total do bio-óleo.

---

<sup>1</sup> Os dados da pesquisa de Mestrado em Engenharia Química (UFRGS) de Lucas Raimundo, ainda que não estejam publicados, nem finalizados, constituem elementos importantes de comparação gentilmente cedidos pelo autor. Em virtude disso, incluímo-los neste TCC referindo o autor como RAIMUNDO (2015).

Tabela 10 – Análise fração orgânica de bio-óleo obtida por pirólise rápida a 550°C

Grupo	Área (%)
Fenol	44%
Furano	20%
Cetona	18%
Não Identificado	12%
Mista	3%
Ácido Carboxílico	1%
Açúcar	1%
<b>Total</b>	<b>100%</b>

Fonte: Raymundo (2015)

Para os três principais grupos encontrados, uma estimativa de toneladas produzidas foi feita para os dados de Raymundo (2015) e para os dados de Alvarez *et al.* (2014), considerando que toda a CA excedente sem destinação seja pirolisada, e pode ser vista na Tabela 11 abaixo. As estimativas para cada autor foram feitas baseadas no cálculo de bio-óleo equivalente da Tabela 6 e nas porcentagens de fração aquosa obtidas por cada um dos autores. Posteriormente, foi feita a comparação entre essas estimativas, ou seja, os dados de Raymundo (2015) a 550°C foram comparados aos dados de Alvarez *et al.* (2014) a 500 e 600°C.

Tabela 11 – Estimativa do total de produto gerado por grupo funcional

Grupo	Dados Raimudo (550°C)			Alvarez et al. (2014) (500°C)		Alvarez et al. (2014) (600°C)		Comparação Estimativas	
	Base Seca	Base Úmida	Estimativa (kt)	Base Úmida	Estimativa (kt)	Base Úmida	Estimativa (kt)	(500°C)	(600°C)
Fenol	44%	9%	34	9%	35	12%	46	-3%	-34%
Furano	20%	4%	16	5%	18	4%	15	-13%	6%
Cetona	18%	4%	14	8%	30	4%	16	-110%	-15%
Água	0%	80%		23%		24%			

Fonte: Adaptado de Raymundo (2015) e Alvarez *et al.* (2014)

Assim, podemos ver que os dados de Raymundo (2015) a 550°C para os fenóis foram próximos ao de Alvarez *et al.* (2014) a 500°C. Já, para os furanos e as cetonas, uma menor variação nos rendimentos foi obtida se comparados com os dados a 600°C. A abertura dos grupos por compostos e suas respectivas estimativas em toneladas encontram-se no Anexo A na Tabela 14.

Diferentes compostos foram encontrados por Raymundo (2015) e cada um possui inúmeras aplicações. No setor da indústria farmacêutica, podemos citar, por exemplo, o 3-methoxy-1,2-benzenodiol, que é um importante intermediário para a produção dos agentes



vasculares promissores para tratamentos contra o câncer (TAO *et al.*, 2004). Há também o 3-methyl-1,2-benzenodiol, que é um produto de difícil sintetização e precursor de produtos farmacêuticos de alto valor agregado como o L-DOPA, utilizado para o tratamento da síndrome de Parkinson (KONGPOL *et al.*, 2014). Entretanto, para o uso na indústria de medicamentos, onde é possível obter-se um altíssimo valor agregado, os compostos precisam ser extraídos com alto grau de pureza, além de que somente uma pequena quantidade desses pode ser absorvida por esse setor. Outras inúmeras aplicações podem ser encontradas para os químicos presentes no bio-óleo, entre elas, a produção de resinas, flavorizantes, pesticidas e fertilizantes são as mais citadas (DINIZ, 2005).

Devido às altas quantidades estimadas que podem ser produzidas de bioquímicos anualmente a partir da CA produzida no estado, as aplicações ligadas à indústria de pesticidas despertam interesse. Isso porque, uma vez que a comercialização de pesticidas por ano no Brasil é superior a 400 kt (IBAMA, 2012), essa indústria tem potencial para poder absorver os compostos precursores de seus produtos, agregando valor ao bio-óleo. Além disso, um elevado grau de pureza dos bioquímicos não é necessário, facilitando as etapas de extração posteriores do processo.

Neste capítulo iremos analisar quais bioquímicos encontrados no bio-óleo são precursores de ingredientes ativos de pesticidas.

### **5.3.1 Pesticidas**

Na Tabela 12 encontram-se os principais ingredientes ativos comercializados no Brasil em 2012 e suas respectivas toneladas vendidas. Desses, há dois que são produzidos a partir de fenóis, grupo químico com maior presença no bio-óleo. O 2,4-D é sintetizado a partir do diclorofenol e o carbofurano a partir do 1,2-benzenodiol (NZIC, 2015; PRAKASH *et al.*, 2010).

Tabela 12 – Ingredientes ativos de agrotóxicos comercializados em 2012

Ingredientes Ativos	Vendas 2012 (t)
Glifosato e sais	134117
Óleo Mineral	40968
2,4-D	19450
Metamidofós	17612
Atrazina	12811
Enxofre	12343
Óleo Vegetal	8488
Carbendazim	7630
Mancozebe	6918
Diurom	6124
Endosulfam	6083
Clomazona	5255
Acefato	5233
Tiofanato-metilico	4473
Oxicloreto de Cobre	3364
Metomil	3351
Clorpiripós	3192
Dicloreto de paraquate	3113
Ametrina	2858
Clorotalonil	2489
Imidacloprido	2441
Hidróxido de cobre	2356
Carbofurano	2179
Tecobuconazol	2067
Tebutiurum	2042

Fonte: (IBAMA, 2012)

Na análise do bio-óleo feita por Raymundo (2015), o fenol foi encontrado em uma porcentagem de 3% base seca, representação uma estimativa de 3 kt/ano, dados disponíveis na Tabela 14. A partir desse, é possível, através de uma reação de cloração, produzir o diclorofenol, precursor do 2,4-D. Apesar disso, o fenol é um composto muito produzido, segundo Solomons e Fryhle (2012), a produção mundial desse chega a mais de 3 milhões de toneladas/ano. Desta forma, dificilmente a produção de fenol a partir do bio-óleo seja competitiva com os métodos de produção já existentes.

Para o caso do 1,2-benzenodiol (catecol), 50% do mercado mundial desse composto é ligado à produção dos pesticidas carbofuranos e a maioria dos métodos de síntese desse produto são caros e com baixos rendimentos (PRAKASH *et al.*, 2010).

Esse composto também foi encontrado por Alvarez *et al.* (2014), e a comparação entre a porcentagem de Raymundo (2015) e os dados da literatura podem ser encontradas na Tabela 13. Assim, podemos ver que a estimativa da quantidade que podemos obter de 1,2-benzenodiol, pirolisando toda CA excedente do estado, é 4x superior ao total do pesticida carbofurano vendido no Brasil em 2012 mostrado na Tabela 12 (IBAMA, 2012).

Tabela 13 – Estimativa da quantidade de de 1,2-benzenodiol que poderia ser produzido no RS a partir da casca de arroz.

Grupo	Dados Raimudo (550°C)			Alvarez et al. (2014) (500°C)		Alvarez et al. (2014) (600°C)		Comparação Estimativas	
	Base Seca	Base Úmida	Estimativa (kt)	Base Úmida	Estimativa (kt)	Base Úmida	Estimativa (kt)	(500°C)	(600°C)
1,2-benzenodiol	12%	2%	10	2%	7	2%	9	28%	6%

Fonte: Adaptado de Raymundo (2015) e Alvarez *et al.* (2014)

Podemos concluir que a extração do composto catecol do bio-óleo pode ser atrativa, encontrando aplicação no mercado de pesticidas, entretanto, se toda a CA excedente do RS for pirolisada e toda a quantidade estimada acima do composto catecol for extraída do bio-óleo, o mercado de pesticida poderá absorver somente uma parte desse produto. Para saber se essa extração é viável, é preciso de uma análise econômica mais aprofundada uma vez que o mercado consumidor desse se encontra no estado de São Paulo, agregando um maior custo logístico ao produto. As empresas brasileiras que atualmente produzem o pesticida carbofurano são a FMC Química do Brasil Ltda. e a Ameribrás Indústria e Comércio Ltda., ambas situadas no estado de SP (MAPA, 2015).

#### 5.4 COMPARATIVO ENTRE AS APLICAÇÕES BIO-ÓLEO

Entre as aplicações estudadas, a extração de bioquímicos é onde teremos um maior valor agregado ao produto. Para o mercado de pesticidas, o 1,2-benzenodiol tem potencial econômico de aplicação devido ao fato de que os métodos de síntese atuais são caros. Para o mercado farmacêutico, há dificuldades vinculadas ao seu uso, uma vez que é necessária uma elevada pureza e as quantidades absorvidas pelo setor serão muito pequenas.

A extração de compostos precisa estar ligada a uma outra aplicação, uma vez que somente os compostos com potencial econômico serão retirados. Para o excedente de bio-óleo, a geração de energia estática é a que possui uma melhor relação custo-benefício. Se comparada com a queima da CA, o biocombustível possui um PCS superior e ainda diminuirá os custos logísticos em 10x devido a sua maior densidade, reduzindo os custos de armazenagem e transporte.

A utilização de bio-óleo para a produção de combustíveis ainda não é uma aplicação viável, uma vez que esse possui um desempenho muito inferior aos outros biocombustíveis comerciais como o bioetanol e o biodiesel e, além disso, precisa passar por um processo de melhoramento, já que é instável e possui elevado teor de oxigênio, impedindo seu uso

direto para esse fim. O bio-óleo possui também uma elevada acidez, acarretando problemas operacionais.

Dessa forma, as aplicações de bio-óleo mais promissoras são a extração de compostos de alto valor agregado, seguido da geração de energia estática a partir do restante do bio-óleo. O uso desse para geração térmica já possui resultados satisfatórios e o uso em motores e turbinas para GEE é promissor.

## 6 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho abordamos alguns usos ligados à CCA e ao bio-óleo de maneira a encontrar potenciais aplicações para o resíduo da CA que, atualmente, não possui nenhum valor agregado.

Para a CCA, vimos que a aplicação na indústria de cimento é a que se mostrou mais interessante. A utilização da CCA como substituta do cimento é viável e já vem sendo comercializada pela empresa Pilecco Nobre. Entretanto, essa CCA comercializada é obtida através da queima (combustão) controlada da CA. Assim, a CCA que for obtida pela pirólise da CA, por ser um processo térmico controlado, pode abrir novos mercados mais desafiadores devido a uma cinza mais reativa e de melhor qualidade, como a utilização em substituição da sílica ativa em concretos de alto desempenho, agregando um valor 3,5x maior do que o uso anterior. Vale ressaltar que essas duas aplicações estão interligadas, pois o uso de uma cinza de qualidade (amorfa e reativa) em concretos de alto desempenho depende, em parte, do mercado da CCA como substituta do cimento em concretos ordinários, já que a CCA só será utilizada em grandes obras quando o seu uso em projetos mais simples já for consolidado.

Para as aplicações do bio-óleo, a extração de bioquímicos como o catecol, precursor de pesticidas, pode agregar um valor considerável ao produto. Esse uso ainda precisa de um melhor estudo uma vez que há a necessidade de um processo de extração e possui um mercado consumidor distante. Apesar disso, a extração de bioquímicos, com uma usina de separação instalada próxima às regiões produtoras, deve ser estudada em um estudo de viabilidade econômica e os potenciais de outros componentes presentes no bio-óleo também devem ser aprofundados. O excedente do bio-óleo pode ser destinado à geração de energia estática, aplicação essa que sozinha já leva vantagens em relação à simples queima da CA, já que o biocombustível possui um PCS superior, além dos ganhos logísticos associados à sua estocagem e transporte.

Trabalhos futuros são necessários e uma análise de viabilidade econômica da utilização da CCA na indústria de concreto deve ser feita. Em relação aos bioquímicos, é necessário ainda um estudo de outros componentes presentes no bio-óleo visando a

encontrar outros potenciais produtos antes de se realizar um estudo da implantação de uma usina de extração no estado do RS.

## REFERÊNCIAS

AGRONELLI. **Agrosilício**. Disponível em: < <http://www.agronelli.com.br/pt/02-insumos-pt/02-insumos-produtos-pt/02-insumos-agrosilicio-pt> > Acesso em: 2 nov. 2015.

ALMEIDA, Marlon Brando Bezerra de. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gásóleo em craqueamento catalítico**. Rio de Janeiro, 2008. 149 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2008. Disponível em: <<http://www.tpqb.eq.ufrj.br/download/bio-oleo-a-partir-da-pirolise-rapida.pdf>> Acesso em: 1 nov. 2015.

ALMEIDA, Suelen Rodrigues. **Pirólise rápida de casca de arroz: estudo de parâmetros e caracterização de produtos**. Porto Alegre, 2010. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 2010. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/29714/000775812.pdf?sequence=1>> Acesso em: 1 nov. 2015

ALVAREZ, Jon *et al.* Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Fuel**, Bilbao, Elsevier, v. 128, p. 162-169, 15 jul. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236114002221>> Acesso em: 02 nov. 2015.

AMARO, Geovani Bernardo. **Adubos e fertilizantes**. In: EMBRAPA: Brasília, [s.d.] Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/pimenta/arvore/CONT000gn08zc7m02wx5ok0liq1mqw825isw.html>> Acesso em: 2 nov. 2015.

ANEEL. **BIG Banco de Informação de Geração**. Capacidade de geração do Brasil. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/CombustivelListaUsinas.asp?classe=Biomassa&combustivel=14&fase=3>> Acesso em: 01 nov. 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR ISO 14001: Sistema de Gestão Ambiental**. Rio de Janeiro, 2004. Disponível em: <<http://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=1547,1-27>> Acesso em: 8 nov. 2015.

BRASIL. **Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=636>> Acesso em: 02 nov. 2015.

CARVALHO, C.; Kist, B. B.; Reetz, E. R.; Drum, M. **Anuário Brasileiro do Arroz**. Santa Cruz: Gazeta Santa Cruz, 2014.

CHAREONPANICH, Metta (2004). Synthesis of ZSM-5 zeolite from lignite fly ash and rice husk ash. **Fuel Processing Technology**, Elsevier, v. 85, n. 15, p. 1623–1634: 15 out. 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382004000049>> Acesso em: 02 nov. 2015.

CONAB. **Séries históricas**. Companhia Nacional de Abastecimento. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1252&t=2>> Acesso em: 29 ago. 2015

DAER. **Custo Unitário do Serviço**. Departamento de Programação Rodoviária. 29 jul. 2009. Disponível em: <[http://www3.daer.rs.gov.br/sisplan/custo\\_composicao\\_marco2009\\_07133.pdf](http://www3.daer.rs.gov.br/sisplan/custo_composicao_marco2009_07133.pdf)> Acesso em: 1 nov. 2015.

DAFICO, Dario de. **Método de produção de cinza de casca de arroz para a utilização em concretos de alto desempenho**. PUC Goiás, Disponível em: <[http://www2.ucg.br/nupenge/pdf/Dario\\_Resumo.pdf](http://www2.ucg.br/nupenge/pdf/Dario_Resumo.pdf)> Acesso em: 1 nov. 2015.

DELLA, Viviani Possamai *et al.* Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza da casca de arroz. **Química Nova**, Florianópolis, UFSC, v. 29, n. 6, p. 1175-1179, 2006. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v29n6/04.pdf>> Acesso em: 1 nov. 2015.

DINIZ, Juraci. **Conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura: produção de bioóleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente**. Santa Maria, 2005. 155 f. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Santa Maria, 2005. Disponível em: <[http://cascavel.ufsm.br/tede/tde\\_busca/arquivo.php?codArquivo=6](http://cascavel.ufsm.br/tede/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=6)>. Acesso em: 5 nov. 2015.

EINSFELDT, Mônica. **Dinâmica e estabilidade de um conversor de craqueamento catalítico de resíduo**. Rio de Janeiro, 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programas de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2006. Disponível em: <<http://www.dominiopublico.gov.br/download/texto/cp013093.pdf>> Acesso em: 5 nov. 2015.

ENZWEILER, Heveline; COUTINHO, Elisa Barbosa; SCHWAAB, Marcio. **Cinzas de casca de arroz como fonte alternativa de silício para a síntese de zeólita beta**. Santa Maria: Reget UFSM. Disponível em: <<http://cascavel.ufsm.br/revistas/ojs-2.2.2/index.php/reget/article/view/10478>> Acesso em: 1 nov. 2015.

FAOSTAT. Food and Agriculture organization of the United Nations. **Statistics Division** (2013). Disponível em: <<http://faostat3.fao.org/download/Q/QC/E>> Acesso em: 29 ago. 2015.



FARSUL. **Relatório Econômico 2013**. Porto Alegre, 2013. Disponível em:

<[http://www.farsul.org.br/arquivos/relatorio\\_2013.pdf](http://www.farsul.org.br/arquivos/relatorio_2013.pdf)> Acesso em: 5 nov. 2015.

FOLLETO, Edson Luiz *et al.* Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova** São Paulo, v. 28, n.6, dez. 2005. Disponível em:

<[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422005000600021](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000600021)>

Acesso em: 5 out. 2015.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL (FEPAM). **Diretriz Técnica Nº 002/2011 – DIRTEC**. Porto Alegre, 2011. Disponível em:

<[http://www.fepam.rs.gov.br/central/diretrizes/Diret\\_Tec\\_02\\_2011.pdf](http://www.fepam.rs.gov.br/central/diretrizes/Diret_Tec_02_2011.pdf)> Acesso em: 1 nov. 2015.

GARCIA, L. P.; CRUZ, R. T. da; BRAGANÇA, S. Uso do resíduo de catalisador de processo de craqueamento catalítico fluído de hidrocarbonetos em refratários silicoaluminosos.

**Cerâmica**, Associação Brasileira de Cerâmica, São Paulo, v. 55, p. 145-150, 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ce/v55n334/05.pdf>> Acesso em: 1 nov. 2015.

GUIMARÃES, C. O. *et al.* Obtenção de Bio-óleo a partir da Casca de Arroz. **Revista da**

**Universidade Vale do Rio Verde**, Três Corações, v. 12, n. 2, p.159-166, 2014. Disponível em:

<[http://periodicos.unincor.br/index.php/revistaunincor/article/view/1421/pdf\\_197](http://periodicos.unincor.br/index.php/revistaunincor/article/view/1421/pdf_197)> Acesso em: 1 nov. 2015.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE (IBAMA). **Boletim de comercialização de agrotóxicos e afins: histórico de vendas 2002-2012**. Brasília, DF, [2012]. Disponível em:

<[http://ibama.gov.br/phocadownload/Qualidade\\_Ambiental/boletim%20de%20comercializacao\\_2000\\_2012.pdf](http://ibama.gov.br/phocadownload/Qualidade_Ambiental/boletim%20de%20comercializacao_2000_2012.pdf)> Acesso em: 15 nov. 2015.

INSTITUTO RIO-GRANDENSE DO ARROZ (IRGA). **Beneficiamento e saídas de arroz (base casca) do RS (t)**. (2014). Porto Alegre, 2015a. Disponível em:

<[http://www.irga.rs.gov.br/upload/20150316160855cdo\\_beneficiamento\\_saidas\\_arroz\\_14.pdf](http://www.irga.rs.gov.br/upload/20150316160855cdo_beneficiamento_saidas_arroz_14.pdf)> Acesso em: 1 nov. 2015.

\_\_\_\_\_. **Inaugurada usina que gera energia elétrica a partir de casca de arroz em São Borja**. 28 maio 2012. Porto Alegre, 2012. Disponível em:

<<http://www.irga.rs.gov.br/conteudo/3562/inaugurada-usina-que-gera-energia-eletrica-a-partir-de-casca-de-arroz-em-sao-borja>> Acesso em: 1 nov. 2015.

\_\_\_\_\_. **Ranking Beneficiamento 2014**. Porto Alegre, 2014b. Disponível em:

<[http://www.irga.rs.gov.br/upload/20150324141901ranking\\_benf\\_2014.pdf](http://www.irga.rs.gov.br/upload/20150324141901ranking_benf_2014.pdf)> Acesso em: 1 nov. 2015.

\_\_\_\_\_. **Safra 2014/2015**. Porto Alegre, 2015. Disponível em:

<<http://www.irga.rs.gov.br/conteudo/4215/safras>> Acesso em: 28 set. 2015.

ISLABÃO, Glaucia Oliveira. **Uso da cinza de casca de arroz como corretivo e condicionador do solo**. Repositório Institucional Guaiaca. Pelotas: Universidade Federal de Pelotas, 7 fev. 2013. Disponível em: <<http://repositorio.ufpel.edu.br/handle/123456789/2438>> Acesso em: 1 nov. 2015.

JI-LU, Zheng. Bio-oil from fast pyrolysis of rice husk: Yields and related properties and improvement of the pyrolysis system. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. Elsevier, v. 80, n. 1, p. 30-35, ago. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237007000022>> Acesso em: 1 nov. 2015.

KONGPOL, Ajiraporn *et al.* Enhanced 3-methylcatechol production by *Pseudomonas putida* TODE1 in a two-phase biotransformation system. **The Journal of General Applied Microbiology (JGAM)**, Tokio, n. 60, p. 183-90, 2014. Disponível em: <<http://www.readcube.com/articles/10.2323%2Fjgam.60.183>> Acesso em: 15 nov. 2015.

LEROYMERLIN. **Cimentos** (s.d.). Disponível em: <<http://www.leroymerlin.com.br/cimentos>> Acesso em: 1 nov. 2015.

LESSA, Daniela. **Nova sociedade no setor de catálise: íntegra**. In: FÁBRICA CARIOCA DE CATALISADORES: Rio de Janeiro, 2004. Disponível em: <[http://www.fccsa.com.br/templates/fccsa/noticia/noticia.asp?cod\\_canal=1&cod\\_noticia=3&cod\\_idoma=0](http://www.fccsa.com.br/templates/fccsa/noticia/noticia.asp?cod_canal=1&cod_noticia=3&cod_idoma=0)> Acesso em: 2 nov. 2015.

LORENZETT, Daniel Benitti; NEUHAUS, Maurício; SCHWAB, Natália Teixeira. Gestão de Resíduos e a indústria de Beneficiamento de Arroz. **Revista Gestão Industrial**, Curitiba, v. 08, n.01, p. 219-232, 2012. Disponível em: <<https://periodicos.utfpr.edu.br/revistagi/article/viewFile/838/786>> Acesso em: 1 nov. 2015.

LUZ JÚNIOR, Luiz Fernando *et al.* Bioetanol, biodiesel e biocombustíveis: perspectivas para o futuro. In: Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA). **Boletim Regional, Urbano e Ambiental**. Brasília, DF, n. 3, p. 53-57, dez. 2009. Disponível em: <[http://www.ipea.gov.br/portal/images/stories/PDFs/boletim\\_regional/091220\\_boletimregional3\\_cap6.pdf](http://www.ipea.gov.br/portal/images/stories/PDFs/boletim_regional/091220_boletimregional3_cap6.pdf)> Acesso em: 15 nov. 2015.

MARQUES, Gisele Dias. Estudo de Caso: As responsabilidades ambientais de empresas de beneficiamento de arroz na cidade de Itaquí-RS. **Nucleus**, Ituverava, v.7, n.2, p. 83-94, 2010. Disponível em: <<http://www.nucleus.feituverava.com.br/index.php/nucleus/article/view/393/511>> Acesso em: 1 nov. 2015.

MARTÍNEZ, Cristina; CORMA, Avelino. Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes. **Coordination Chemistry Reviews**, Valencia, Elsevier, v. 255, n. 13-14, p. 1558-1580, jul. 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2011.03.014>> Acesso em: 1 nov. 2015.

MAYER, Flávio Dias *et al.* Gestão energética, econômica e ambiental do resíduo da casca de arroz em pequenas e médias agroindústrias de arroz. In: SIMPÓSIO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO – SIMPEP, 13, 2006, Bauru. **Anais eletrônicos...** Bauru, SP, Unesp, 2006. Disponível em: <[http://www.simpep.feb.unesp.br/anais/anais\\_13/artigos/124.pdf](http://www.simpep.feb.unesp.br/anais/anais_13/artigos/124.pdf)> Acesso em: 1 nov. 2015.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). **Agrofit**. Brasília, DF, 2015. Disponível em: <[http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit\\_cons/principal\\_agrofit\\_cons](http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons)> Acesso em: 15 nov. 2015.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). **Guia para elaboração dos planos de gestão de resíduos sólidos**. Brasília, DF, 2011. Disponível em: <[http://www.mma.gov.br/estruturas/srhu\\_urbano/\\_arquivos/guia\\_elaborao\\_plano\\_de\\_gest\\_o\\_de\\_resduos\\_rev\\_29nov11\\_125.pdf](http://www.mma.gov.br/estruturas/srhu_urbano/_arquivos/guia_elaborao_plano_de_gest_o_de_resduos_rev_29nov11_125.pdf)> Acesso em: 1 nov. 2015.

NEW ZEALAND INSTITUTE OF CHEMISTRY (NZIC). **The production of phenoxy herbicides**. Disponível em: <<http://nzic.org.nz/ChemProcesses/producton/1J.pdf>> Acesso em: 15 nov. 2015.

PILECCO NOBRE. **Sílica ecológica e energia renovável**. Disponível em: <<http://www.pileconobre.com.br/sustentabilidade/silica-e-energia-renovavel>> Acesso em: 2 nov. 2015.

PRAKASH, D. *et al.* A process optimization for bio-catalytic production of substituted catechols (3-nitrocatechol and 3-methylcatechol. **BMC – Biotechnology**, London, v. 10, n. 49. p. 10-49, 2010. Disponível em: <<http://www.biomedcentral.com/content/pdf/1472-6750-10-49.pdf>> Acesso em: 15 nov. 2015.

RAYMUNDO, Lucas Manique. Comunicação Pessoal. Porto Alegre, 2015.

REINOLD, R. Matthias. Produtos estabilizantes utilizados na cerveja. **Revista Indústria de Bebidas**, v. 12, n. 70, 2013. Disponível em: <[http://www.cervesia.com.br/images/stories/img\\_imprensa/artigos/ib%20-%20produtos%20estabilizantes.pdf](http://www.cervesia.com.br/images/stories/img_imprensa/artigos/ib%20-%20produtos%20estabilizantes.pdf)> Acesso em: 1 nov. 2015.

ROCHA, Carlos Roberto. **Aplicação de microondas na parboilização de arroz**. Campinas, 1998, 71 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Unicamp, Campinas, 1998. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=000131802&fd=y>> Acesso em: 4 nov. 2015.

RODRIGUES, Thiago Oliveira *et al.* **Bioóleo: uma alternativa para valorização energética da biomassa**. Revista Brasileira de Energia, Itajubá, MG, v. 17, n. 2, p. 39-56, 2011. Disponível em: <[www.sbpe.org.br/socios/download.php?id=267](http://www.sbpe.org.br/socios/download.php?id=267)> Acesso em: 15 nov. 2015

SAIDELLES, Ana Paula Fleig *et al.* Gestão de Resíduos Sólidos na Indústria de Beneficiamento de Arroz. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental** REGET/UFSM, v.05, n.05, p. 904-912, 2012. Disponível em: <<http://cascavel.cpd.ufsm.br/revistas/ojs-2.2.2/index.php/reget/article/download/4314/2820>> Acesso em: 2 nov. 2015.

SCHMAL, Martin; CARDOSO, Dilson. Catalysis Update from Brazil. **CATTECH**, Rio de Janeiro, v. 7, n. 1, 2003. Disponível em: <<http://www.sbcat.org/sbcat/catalysisfrombrazil.pdf>> Acesso em: 2 nov. 2015.

SILVA JÚNIOR, José da. **Obtenção de Xerogel de Sílica a partir da casca de arroz em uma aproximação BOTTOM-UP para a produção de materiais em eletrônica**. Florianópolis, 2009. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 2009. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/93406/266490.pdf?sequence=1>> Acesso em: 1 nov. 2015.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO (SNIC). **Consumo aparente de cimento por regiões e estados: 2014**. Disponível em: <<http://www.snic.org.br/numeros/numeros.asp?path=ConsumoRegional2014.gif>> Acesso em: 2 nov. 2015.

SOARES, Ana B. *et al.* Casca de arroz: uma alternativa promissora. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, Campo Grande, UFMS, v. 6, n. 4, p. 267-275, out.-dez. 2014. Disponível em: <<http://www.orbital.ufms.br/index.php/Chemistry/article/viewFile/612/pdf>> Acesso em: 5 nov. 2015.

SOLOMONS, Graham; FRYHLE, Craig. **Química orgânica: volume 2**. 10.ed. Rio de Janeiro: LTC. 2012.

TAO, Ying *et al.* Altering toluene 4-Monooxygenase by Active-Site Engineering for the synthesis of 3-Methoxycatechol, Methoxyhydroquinone, and Methylhydroquinone. **Journal of Bacteriology**, Washington DC, v. 186, n. 14, p. 4705–4713, jul. 2004. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15231803>> Acesso em: 15 nov. 2015.

TREMPLEY, Gilbert. **Hierarchie des modes de gestion des matières résiduelles et reconnaissance d'operations de traitement en tant que valorisation energetique**. Quebec: Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs. 2010. Disponível em: <<http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/matieres/regime-compensation/hierarchie-modesgmr.pdf>> Acesso em: 5 nov. 2015.

VERMA, Shyam. **Silica gel adsorbents**. *Sigma-Aldrich*. V. 9 Article 3, 2015. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/analytix/silica-gel-adsorbents.html>> Acesso em: 1 nov. 2015

WALTER, Jaqueline Paula; ROSSATO, Marivane Vestena. Destino do resíduo casca de arroz na microregião de restinga seca -RS: um enfoque à responsabilidade socio ambiental. In: CONGRESSO NACIONAL DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO, CNEG, 6, 2010, Niterói. **Anais eletrônicos ...** Niterói, RJ, UFF, 2010. Disponível em:

<[http://www.excelenciaemgestao.org/portals/2/documents/cneg6/anais/t10\\_0261\\_1040.pdf](http://www.excelenciaemgestao.org/portals/2/documents/cneg6/anais/t10_0261_1040.pdf)> Acesso em: 1 nov. 2015.

WILSON, William. **Bétons durables à base de cendres d'écources de riz**. Sherbrooke: Usherbooke, maio 2012. Disponível em:  
<<http://savoirs.usherbrooke.ca/bitstream/handle/11143/6218/MR91688.pdf?sequence=1&isAllowed=y>> Acesso em: 1 nov. 2015.

ZUPPARDO, Bianca. **Uso de goma Oenogum para a estabilização coloidal e de espuma em cerveja**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), 2010. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – USP, Piracicaba, 2010. Disponível em:  
<[http://www.teses.br/index.php?option=com\\_jumi&fileid=17&Itemid=160&lang=pt-br&id=B7A69F9D6F9B](http://www.teses.br/index.php?option=com_jumi&fileid=17&Itemid=160&lang=pt-br&id=B7A69F9D6F9B)> Acesso em: 1 nov. 2015.

**ANEXO A**

Variável	Si	K	Ca	Mg	N	P	S	C	
n	38	35	39	24	2	22	9	10	
				g/kg					
Média	423,13	14,02	5,83	3,05	0,35	2,74	0,73	82,40	
Min	337,07	1,58	0,14	0,36	0,20	0,19	0,23	20,90	
Máx	466,85	39,25	18,22	9,48	0,50	5,85	3,77	175,70	
CV (%)	7,35	67,26	67,75	77,37	60	53,64	157,53	62,16	

Variável	Cu	Fe	Mn	Zn	Ni	Cl	Rb	Co	
n	7	38	32	11	5	11	1	1	
				mg/kg					
Média	123	3419	1357	148	654	4371	91	367	
Min	8	147	3,3	15	325	100			
Máx	256	19500	10900	435	1810	11827			
CV (%)	87,80	120,59	151,58	102,02	98,93	125,35			

Variável	Br	Cr	Na	Al	Ti	Cd
n	1	5	16	16	4	2
				mg/kg		
Média	900	124	1752	3570	165	0,443
Min		70	148	52,9	60	0,390
Máx		200	6306	15700	300	0,495
CV (%)		44,35	111,53	151,09	75,15	16,70

\*n= número de fontes pesquisas

Figura 12 - Pesquisa sobre a composição de diferentes CCA. Fonte: ISLABÃO (2013)

Compounds	400 °C	450 °C	500 °C	600 °C
<b>Acids</b>	<b>7.07</b>	<b>8.46</b>	<b>7.03</b>	<b>5.69</b>
Acetic acid	2.21	3.16	2.15	2.35
Propanoic acid	1.34	0.86	0.27	0.28
2-Oxopropanoic acid	2.32	2.51	2.60	1.14
4-Oxopentanoic acid	0.86	1.21	1.14	1.11
<b>Aldehydes</b>	<b>1.72</b>	<b>2.18</b>	<b>1.98</b>	<b>2.08</b>
Formaldehyde	0.27	0.42	0.44	0.52
Butanedial	1.00	1.10	0.87	0.48
<b>Ketones</b>	<b>8.65</b>	<b>7.93</b>	<b>7.55</b>	<b>4.14</b>
1-Hydroxy-2-propanone	1.45	1.21	0.82	0.39
2-Butanone	1.26	1.30	1.03	0.58
1,3-Cyclopentanedione	2.89	2.45	2.38	0.75
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopentenone	1.23	1.22	1.42	0.43
<b>Phenols</b>	<b>8.85</b>	<b>9.31</b>	<b>9.00</b>	<b>11.75</b>
Alkyl-phenols	2.75	3.34	3.38	5.93
Phenol	0.42	0.99	1.05	2.84
Cresols	2.33	2.35	2.32	3.09
Guaiacols	3.50	2.97	2.55	2.45
Guaiacol	1.05	0.79	0.21	0.03
4-Methylguaiacol	0.51	0.83	1.31	1.58
Eugenol	0.89	0.39	0.11	0.14
Catechols	2.60	2.99	3.07	3.37
Catechol	0.77	1.28	1.77	2.30
Methylcatechol	1.83	1.63	1.15	0.95
<b>Ethers</b>	<b>2.73</b>	<b>2.72</b>	<b>2.42</b>	<b>2.73</b>
2,2,4-Trimethyl-1,3-dioxalane	2.16	2.06	1.48	0.87
<b>Carboxylic Anhydrides</b>	<b>1.08</b>	<b>0.98</b>	<b>0.91</b>	<b>0.99</b>
<b>Furans</b>	<b>3.97</b>	<b>4.19</b>	<b>4.62</b>	<b>3.83</b>
Coumaran	2.40	3.08	3.64	3.43
<b>Saccharides</b>	<b>1.12</b>	<b>1.12</b>	<b>1.10</b>	<b>0.79</b>
Levogluconan	0.72	0.70	0.77	0.42
<b>Nitrogenated compounds</b>	<b>0.97</b>	<b>1.23</b>	<b>1.45</b>	<b>1.00</b>
Unidentified	7.40	9.59	9.92	10.59
Water	23.75	22.78	23.01	23.63
<b>Total</b>	<b>67.32</b>	<b>70.49</b>	<b>68.99</b>	<b>67.23</b>

Figura 13 - Caracterização de bio-óleos obtidos a partir da pirólise da CA  
Fonte: Alvarez *et al.* (2014)

Composition	wt%
Formic acid	7.69
$\beta$ -Hydroxybutyric acid	2.31
Toluene	5.00
Benzoic acid, 3-methyl-	1.15
1,2-Benzenedicarboxylic acid	1.22
2-Cyclopentane-1-one, 3-methyl	1.42
4H-Pyran-4-one, 2,6-dimethyl-	2.15
Acetophenone, 1-(4-hydroxy-3-methoxy)	1.00
Benzaldehyde, 2-hydroxyl	1.85
Benzaldehyde, 3,5-dimethyl-4-hydroxyl	1.92

Figura 14 – Composição do bio-óleo obtido a partir da pirólise de CA a 465°C. Fonte: Ji-lu (2007).

Tabela 14 – Compostos presentes no bio-óleo pirolisado a 550°C e suas respectivas estimativas em toneladas

Composto	Área (%)	Estimativa (kt)
⊕ <b>N.I</b>	<b>12%</b>	<b>9</b>
⊖ <b>Mista</b>	<b>3%</b>	<b>3</b>
Vanillin	3%	3
⊖ <b>Furano</b>	<b>20%</b>	<b>16</b>
Benzofuran, 2,3-dihydro-	20%	16
⊖ <b>Fenol</b>	<b>44%</b>	<b>34</b>
1,2-Benzenediol	12%	10
1,2-Benzenediol, 3-methoxy-	1%	1
1,2-Benzenediol, 3-methyl-	2%	2
1,2-Benzenediol, 4-methyl-	4%	3
2-Methoxy-5-methylphenol	2%	1
4-ethylcatechol	2%	2
Eugenol	1%	1
o-Eugenol	4%	3
Phenol	3%	3
Phenol, 2,4-dimethyl-	1%	1
Phenol, 2,6-dimethoxy-	1%	0
Phenol, 2-methoxy-	2%	1
Phenol, 2-methyl-	1%	1
Phenol, 4-ethyl-	3%	2
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	1%	1
Phenol, 4-methyl-	4%	3
⊖ <b>Cetona</b>	<b>18%</b>	<b>14</b>
1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-	0%	0
2(5H)-Furanone	4%	3
2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	4%	3
2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	1%	0
4-Hydroxy-2-methylacetophenone	6%	5
Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-	2%	1
Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	1%	1
⊖ <b>Açúcar</b>	<b>1%</b>	<b>1</b>
açúcar	1%	1
⊖ <b>Ácido Carboxílico</b>	<b>1%</b>	<b>1</b>
n-Hexadecanoic acid	1%	1
<b>Total</b>	<b>100%</b>	<b>79</b>

Fonte: Adaptado dos resultados da pesquisa de Mestrado de Raymundo (2015)



Tabela 15 – Respostas da pesquisa feita com as empresas de beneficiamento de arroz

Empresa	Farelo	Quirera	Casca de Arroz
Demello	100% (Aviário + Ração)	100% Ração	33% queimado nas caldeiras para secagem 66% distribuído gratuitamente
Josepar	100% Ração	100% Ração	25% queimado na etapa de secagem 75% distribuído gratuitamente
Caal	100% Ração	100% Ração	100% para GEE + necessidade de compra externa
Urbano	100% (Ração + Extração de Óleo)	100% Ração	50% para GEE + excedente armazenado para gerar calor para etapa de secagem
SVA	Não Informado	Não Informado	100% para GEE + necessidade de compra externa