

**unesp**  **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**

**“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**

**Campus de Guaratinguetá - SP**

**FÁBIO ROBERTO VIEIRA**

**ESTUDO EXPERIMENTAL DA PIRÓLISE LENTA DA  
CASCA DE ARROZ EM REATOR DE LEITO FIXO**

GUARATINGUETÁ  
2018

**FÁBIO ROBERTO VIEIRA**

**ESTUDO EXPERIMENTAL DA PIRÓLISE LENTA DA  
CASCA DE ARROZ EM REATOR DE LEITO FIXO**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Energia.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Ivonete Ávila  
Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Manuel Romero Luna

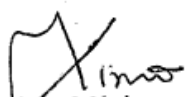
GUARATINGUETÁ  
2018

V657e Vieira, Fábio Roberto  
Estudo experimental da pirólise lenta da casca de arroz em reator de  
leito fixo / Fábio Roberto Vieira – Guaratinguetá, 2018.  
90 f : il.  
Bibliografia: f. 79-86

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de  
Engenharia de Guaratinguetá, 2018.  
Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ivonete Ávila  
Co-Orientador: Prof. Dr. Carlos Manuel Romero Luna

1. Pirólise. 2. Biomassa. 3. Biocombustíveis. I. Título.

CDU 620.91(043)

  
Luciana Máximo  
Bibliotecária/CRB-8 3595

**FÁBIO ROBERTO VIEIRA**



**BANCA EXAMINADORA:**

  
Prof. Dr. IVONETE ÁVILA  
Orientadora / FEG-UNESP

  
Prof. Dr. PEDRO MAGALHÃES SOBRINHO  
FEGUNESP

  
Prof. Dr. DANIELA ANDRESA MORTARI  
UFRGS

Fevereiro de 2018

## **DADOS CURRICULARES**

### **FÁBIO ROBERTO VIEIRA**

NASCIMENTO 05/06/1977 – SÃO PAULO / SP

FILIAÇÃO Pedro Roberto Vieira  
Izolina Cardoso Vieira

1999/2004 Engenharia Mecânica  
Universidade de Mogi das Cruzes

À minha amada esposa Paula e filhos Maria Izabel e Pedro Augusto pelo incentivo e apoio nos momentos mais difíceis desta caminhada e compreensão nos momentos ausente.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus que me permitiu concluir esta etapa: “Porque Dele por Ele e para Ele são todas as coisas”.

Agradeço à Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ivonete Ávila pela orientação e ao Prof. Dr. Carlos Manuel Romero Luna pela coorientação, a disponibilidade e aos ensinamentos que a mim foram transmitidos por ambos.

Aos professores da pós-graduação, Dr. João Andrade de Carvalho Júnior, Dr. José Antônio Perrella Balestieri, Dr. José Luz Silveira, Dr. Teófilo Miguel de Souza, pelos ensinamentos que contribuíram para a minha formação no mestrado.

Aos colegas do Laboratório de Combustíveis e Captura de Carbono (LC<sub>3</sub>) Dr<sup>a</sup>. Gretta L. A. F. Arce, Dr. Luis C. R. Quiroga, MSc. Kely Regina M. Vieira, MSc. Lino Chiapinotto, MSc. Natália Ribeiro e Msc. Tatiane Tobias, João Pedro Vieira Barbosa, Miriam Ricciulli de Oliveira, Fernando Manente Perrella Balestieri.

Aos técnicos da FEG/UNESP, Antônio Augusto Moretti Rizzato, Antônio Roberto de Freitas, Denílson de Souza Santos e Rodolfo dos Santos, pelo apoio e ajuda na parte experimental.

Ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro (301819/2015-7) e pela concessão da bolsa de mestrado (134299/2017-5).

*“Feliz é o homem que acha sabedoria, e o homem que adquire entendimento”.*

*Salomão*



## RESUMO

Nessa dissertação é investigada o aproveitamento energético da casca de arroz pela aplicação do processo de pirólise lenta em um reator de leito fixo, o qual foi projetado e construído para realização de trabalho. É estudada a influência dos parâmetros do processo nas características do biochar obtido a partir da casca de arroz, com o objetivo avaliar a sua potencialidade na geração de energia. Para tal foi realizada caracterizações físico-química da casca de arroz *in natura* e do biochar obtido, aplicando-se diversas técnicas de análise, além da avaliação da eficiência energética. As análises foram estudadas a fim de determinar as condições experimentais que favorecem as características do biochar, tais como poder calorífico superior (PCS) e concentração de carbono fixo, e também o rendimento na produção do mesmo. Foi utilizado um planejamento experimental, conforme metodologia de Taguchi, utilizando-se uma matriz L9 e variando-se os parâmetros que influenciam na pirólise, sendo eles a taxa de aquecimento ( $\beta$ ) 5, 10 e 20 °C/min, temperatura (T) de 300, 400 e 500 °C, tempo de residência (t) de 3600, 5400 e 7200 s e massa da biomassa *in natura* (m) de 125, 250 e 500 g. Os resultados indicaram que para os diferentes parâmetros estudados, o maior rendimento de biochar (37,71%) foi observado na condição experimental realizada no teste 7, sendo adotado  $\beta=20$  °C/min, T=300 °C, t=5400 s, e m=500 g. O teste 6 apresentou o maior PCS, 49,05% maior que o da casca de arroz *in natura*, sendo adotado  $\beta=10$  °C/min, T=500 °C, t=5400 s e m=125 g. Na condição de maior concentração de carbono fixo, o teste 3 apresentou melhor resultado (60,10 %), no qual foi adotado  $\beta=5$  °C/min, T=500 °C, t=7200 s e m=500 g. A ANOVA foi aplicada para analisar a variância do processo, sendo que a temperatura foi o parâmetro de maior influência no processo. Também foram determinadas as condições de melhor ajuste para otimização do processo para maior rendimento na produção de biochar ( $\beta= 20$  °C/min, T=300 °C, t=3600 s e m=500 g), para maior concentração de carbono fixo no biochar ( $\beta=5$  °C/min, T=500 °C, t=7200 s e , m=250 g) e para obtenção de biochar com maior PCS ( $\beta=10$  °C/min, T=500 °C, t=3600 s e m=125 g). A avaliação energética mostrou que, tecnicamente, há um ganho energético na aplicação da pirólise lenta da casca de arroz.

**PALAVRAS-CHAVE:** Pirólise lenta. Biochar. Casca de arroz. Reator de leito fixo.

Biomassa.

## ABSTRACT

In this dissertation is investigated the utilization of the rice husk means slow pyrolysis process in a fixed bed reactor, which was designed and built to perform work. The influence of the process parameters on the characteristics of the biochar obtained from the rice husk is studied, with the objective of evaluating its potential in the energy. For this purpose, physical-chemical characterization of the *in natura* rice husk and the biochar obtained were performed, applying several analysis techniques, as well as the energy efficiency assessment. The analyzes were studied in order to determine the experimental conditions favoring the biochar characteristics, such as higher heat value (HHV) and fixed carbon concentration, as well as the yield in the production of the same. An experimental design was used, according to Taguchi's methodology, using a L9 matrix and varying the parameters that influence pyrolysis, being the heating rate ( $\beta$ ) 5, 10 and 20 °C / min, temperature (T) of 300, 400 and 500 ° C, residence time (t) of 3600, 5400 and 7200 if mass of the *in natura* biomass (m) of 125, 250 and 500 g. The results indicated that the highest biochar yield (37.71%) was observed in the experimental condition performed in test 7, using  $\beta = 20$  °C / min, T = 300 °C, t = 5400 s, in = 500 g. Test 6 showed the highest HHV, 49.05% higher than *in natura* rice husk, being adopted  $\beta = 10$  °C / min, T = 500 °C, t = 5400 s and m = 125 g. In the condition of higher fixed carbon concentration, test 3 presented the best result (60.10%), in which  $\beta = 5$  °C / min, T = 500 °C, t = 7200 s and m = 500 g. ANOVA was applied to analyze the process variance, with temperature being the parameter of greatest influence in the process. It was also determined the conditions of better adjustment for process optimization for higher yield of biochar ( $\beta = 20$  °C / min, T = 300 °C, t = 3600 m = 500 g) for higher fixed carbon concentration in biochar ( $\beta = 10$  °C/min, T = 500 °C, t = 7200 s, m = 250 g) and to obtain biochar with higher HHV). The energy evaluation showed that, technically, there is an energetic gain in the application of the slow pyrolysis of the rice husk.

**KEYWORDS:** Slow pyrolysis. Biochar. Rice husk.. Fixed Bed Reactor. Biomass.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação simplificada do processo de pirólise.....	17
Figura 2 - Amostras da casca de arroz utilizadas nos ensaios, (a) <i>in natura</i> , (b) 69 $\mu$ m, (c) 231 $\mu$ m e (d) vista microscópica.....	35
Figura 3 - Sistema simultâneo para análise de TGA/DTA/DSC disponível no LC <sub>3</sub> .....	37
Figura 4 - Bomba calorimétrica composto de um sistema de refrigeração da água; vaso pressurizado e cadinho de inox disponível no LC <sub>3</sub> .....	38
Figura 5 - Determinação do volume da amostra de casca de arroz. ....	43
Figura 6 -. Detalhamento do projeto da bancada experimental para a pirólise lenta. ....	45
Figura 7 - Bancada experimental: (a) Vista frontal (b) Perspectiva. ....	46
Figura 8 – Vista explodida da bancada experimental: (1) reator de leito fixo; (2) resistência elétrica; (3) injetor de gás de arraste; (4) coletor de gases; (5) serpentina; (6) cuba; (7) reservatório de bio-óleo condensado e (8) lavador de gases.....	46
Figura 9 - Reator de leito de fixo – Vista em perspectiva. ....	47
Figura 10 - Resistência elétrica – Vista em perspectiva.....	47
Figura 11 - Sistema de injeção de gás de arraste.....	48
Figura 12 - Vista em perspectiva do coletor de gases. ....	49
Figura 13 - Sistema de condensação: (a) serpentina e (b) cuba.....	49
Figura 14 - Reservatório de bio-óleo condensado (a), Lavador de gases (b). ....	50
Figura 15 – Bancada experimental construída para o desenvolvimento dos ensaios e pirólise lenta. ....	51
Figura 16 – Detalhes da construção e montagem da bancada experimental: (a) corpo do reator; (b) montagem do sistema; (c) serpentina e (d) montagem da serpentina na cuba do sistema de condensação; (e) detalhe dos recipientes utilizados na coleta do bio-óleo e lavagem do gás pirolítico. ....	52
Figura 17 - Termopar tipo K (a), Controlador programável (b), Controlador de vazão (c). ....	53

Figura 18 - Esquema do reator de pirólise lenta projetado e construído para o desenvolvimento desta pesquisa.....	53
Figura 19 – Curvas TG/DTG da casca de arroz. ....	57
Figura 20 - Produtos da pirólise lenta da casca de arroz: (a) bio-óleo e (b) biochar (c) vista microscópica do biochar.....	58
Figura 21 - Análise elementar das amostras in natura e biochar. Valores médios calculados a partir de testes em duplicada. ....	63
Figura 22 - Efeitos dos fatores sobre a média e sobre o sinal/ruído das variáveis respostas. ..	65
Figura 23 – Valores de pH do biochar obtidos nos testes de pirólise. Valores médios calculados a partir de testes em duplicada.....	69
Figura 24 – Resultado da análise de FTIR obtida para a casca de arroz <i>in natura</i> . ....	71
Figura 25 – Resultado da análise de FTIR obtida para as amostras de biochar obtidas a partir da pirólise lenta da casca de arroz <i>in natura</i> . ....	72
Figura 26 – Imagens MEV obtidas para amostras da casca de arroz (a) in natura e após processo de pirólise a (b) 300 °C – teste 1, (c) 400 °C – teste 2 e (d) 500 °C – teste 3. ....	73

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-química da casca de arroz <i>in natura</i> estudada por outros autores.....	24
Tabela 2 - Tipos de pirólise e rendimentos típicos do produto obtidos para diferentes condições de pirólise da madeira.....	28
Tabela 3 - Fatores e seus respectivos níveis.....	41
Tabela 4 - Arranjo Ortogonal L9 proposto por Taguchi. ....	41
Tabela 5 - Fatores e seus respectivos níveis.....	55
Tabela 6 - Arranjo ortogonal L9 utilizado para definir os ensaios de pirólise.....	55
Tabela 7 - Propriedades físico-química da casca de arroz <i>in natura</i> . Valores médios obtidos a partir de dados em duplicata.....	56
Tabela 8 – Respostas obtidas no Arranjo ortogonal L9: Rendimento dos produtos obtidos nos testes de pirólise lenta. Valores médios calculados a partir de testes em duplicada. ....	59
Tabela 9 - Respostas obtidas no Arranjo ortogonal L9:Análise imediata e poder calorífico das amostras de biochar. Valores médios calculados a partir de testes em duplicada..	61
Tabela 10 - Respostas obtidas no Arranjo ortogonal L9: Análise Elementar (% massa – base seca) das amostras de biochar. Valores médios calculados a partir de testes em duplicada.....	62
Tabela 11 - Efeitos dos fatores sobre a média e sobre o sinal/ruído das variáveis respostas...	64
Tabela 12 - Condição de melhor ajuste para as respostas avaliadas. ....	66
Tabela 13 - ANOVA das médias e S/N para a rentabilidade de biochar.....	67
Tabela 14 - ANOVA das médias e S/N para o carbono fixo.....	67
Tabela 15 - ANOVA das médias e S/N para o PCS.....	68
Tabela 16 - Proporção de Consumo Energético. Valores médios calculados a partir de testes em duplicada.....	75

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
DTG	Termogravimetria derivada
FTIR	Espectrocópia de Infravermelha por Transformada de Fourier
GEE	Gás de efeito estufa
IEA	Instituto de Economia e Agricultura
LC <sub>3</sub>	Laboratório de Combustão e Captura de carbono
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
pH	Potencial Hidrogeniônico
TG	Termogravimetria
TGA	Análise termogravimétrica

## LISTA DE SÍMBOLOS

$CE_t$	Consumo elétrico	[kW/h]
$d$	Densidade aparente	[kg/L]
$D$	Índice de devolatilização	
$J$	Fator	
$k$	Nível do fator	
$m$	Massa da amostra	[kg]
$m_{\text{biochar}}$	Massa de biochar	[kg]
$m_{\text{biomassa}}$	Massa de biomassa	[kg]
$m_{\text{bio-óleo}}$	Massa de bio-óleo	[kg]
$m_{\text{gás}}$	Massa de gás	[kg]
$M_{j,k}$	Média das variáveis respostas	
$n$	Número de repetições do nível $k$ no fator $j$	
$PCE$	Proporção de consumo energético	
$PCI$	Poder calorífico inferior	[MJ/kg]
$PCS$	Poder calorífico superior	[MJ/kg]
$Q$	Vazão	[mL/min]
$Q'$	Taxa de troca de calor	[w/m <sup>2</sup> ]
$T_{\text{reação}}$	Temperatura de Reação	[°C]
$T_{\text{residência}}$	Tempo de Residência	[s]
$T_i$	Temperatura inicial de decomposição	[°C]
$T_p$	Temperatura terminal de decomposição	[°C]
$V$	Volume	[L]
$W$	Teor de umidade	[%]

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
1.1	DESCRIÇÃO DO PROBLEMA .....	15
1.2	MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA .....	18
1.3	OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS.....	19
1.4	ESTRUTURA DO TRABALHO .....	19
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>20</b>
2.1	BIOMASSA: FONTE RENOVÁVEL DE ENERGIA .....	20
2.2	PRODUÇÃO DE ARROZ E POTENCIAL DO USO DOS RESÍDUOS GERADOS	21
2.3	CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DA BIOMASSA PELA PIRÓLISE .....	25
2.4	PIRÓLISE DE BIOMASSA.....	30
2.5	PIRÓLISE DA CASCA DE ARROZ.....	32
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>35</b>
3.1	MATÉRIA PRIMA .....	35
<b>3.1.1</b>	<b>Descrição da Casca de arroz e preparação de amostras para os ensaios .....</b>	<b>35</b>
3.2	TÉCNICAS PARA A CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA .....	36
<b>3.2.1</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</b>	<b>36</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Análise imediata.....</b>	<b>36</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Análise elementar.....</b>	<b>37</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Poder calorífico .....</b>	<b>38</b>
<b>3.2.5</b>	<b>Potencial de hidrogênio (pH) .....</b>	<b>38</b>
<b>3.2.6</b>	<b>Espectroscopia de Infravermelha por Transformada de Fourier (FTIR) .....</b>	<b>39</b>
3.3	METODOLOGIAS APLICADAS .....	39
<b>3.3.1</b>	<b>Balço de massa .....</b>	<b>39</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Proporção de Consumo Energético (PCE) .....</b>	<b>39</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Densidade aparente .....</b>	<b>40</b>
3.4	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....	40
<b>4</b>	<b>PROJETO E CONSTRUÇÃO DA BANCADA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>43</b>
4.1	DIMENSIONAMENTO DO REATOR DE LEITO FIXO.....	43
4.2	DETALHAMENTO DO PROJETO. ....	44
<b>4.2.1</b>	<b>Projeto conceitual da bancada experimental .....</b>	<b>44</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Reator de leito fixo.....</b>	<b>47</b>



4.2.3	<b>Resistência Elétrica.....</b>	<b>47</b>
4.2.4	<b>Sistema de injeção do gás de arraste.....</b>	<b>48</b>
4.2.5	<b>Coletor de gases.....</b>	<b>48</b>
4.2.6	<b>Sistema de condensação .....</b>	<b>49</b>
4.2.7	<b>Reservatório de bio-óleo condensado e lavador de gases .....</b>	<b>50</b>
4.3	<b>CONSTRUÇÃO DA BANCADA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>50</b>
4.4	<b>INSTRUMENTAÇÃO E CONTROLE .....</b>	<b>52</b>
4.5	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>53</b>
4.5.1	<b>Planejamento Experimental .....</b>	<b>54</b>
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>56</b>
5.1	<b>AVALIAÇÃO DA CASCA DE ARROZ <i>IN NATURA</i> .....</b>	<b>56</b>
5.1.1	<b>Caracterização físico-química .....</b>	<b>56</b>
5.1.2	<b>Estudo da decomposição térmica .....</b>	<b>57</b>
5.2	<b>ENSAIOS DE PIRÓLISE LENTA DA BIOMASSA.....</b>	<b>58</b>
5.2.1	<b>Produtos obtidos nos ensaios de pirólise.....</b>	<b>58</b>
5.2.2	<b>Rendimentos dos produtos obtidos na pirólise lenta .....</b>	<b>59</b>
5.2.3	<b>Caracterização físico-química .....</b>	<b>60</b>
5.2.4	<b>Análise dos efeitos dos fatores sobre as variáveis respostas .....</b>	<b>63</b>
5.2.5	<b>Análise de Variância (ANOVA) .....</b>	<b>66</b>
5.3	<b>CARACTERIZAÇÕES COMPLEMENTARES .....</b>	<b>69</b>
5.3.1	<b>Potencial de hidrogênio (pH) .....</b>	<b>69</b>
5.3.2	<b>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....</b>	<b>70</b>
5.3.3	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</b>	<b>73</b>
5.4	<b>DETERMINAÇÃO DA PROPORÇÃO DE CONSUMO ENERGÉTICO (PCE) .....</b>	<b>74</b>
6	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>76</b>
6.1	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>76</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>78</b>
	<b>APÊNDICE A – CURVAS TG OBTIDAS NAS ANÁLISES IMEDIATAS DAS</b>	
	<b>AMOSTRAS DE BIOCHAR .....</b>	<b>86</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

Com o rápido aumento da demanda mundial de energia e os crescentes desafios ambientais e de sustentabilidade, a utilização da biomassa como fonte de energia renovável têm sido cada vez mais considerada como uma opção chave para a substituição parcial ou total dos combustíveis fósseis convencionais (LIU; HAN, 2015; YUAN; TAHMASEBI; YU, 2015).

Do ponto de vista energético, biomassa é o termo atribuído à todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica de origem animal ou vegetal que pode ser utilizada na produção de energia (ANEEL, 2005)<sup>1</sup>. Com base nas formas disponíveis, a biomassa é obtida de fontes não alimentares como a silvicultura, resíduos de madeira, resíduos agrícolas, frações orgânicas dos resíduos industriais e domésticos, cultivos energéticos, algas, entre outros. Uma característica particular da biomassa é a possibilidade de ser utilizada como bases para a síntese de químicos além da geração de energia (BURHENNE et al., 2013; CHAIWONG et al., 2013; KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

Da produção agrícola geram-se resíduos que se mostram de grande importância para seu aproveitamento energético, dos quais a cana de açúcar, milho, eucalipto, e arroz são os mais importantes. Em geral, os resíduos agrícolas podem ser divididos em resíduos da cultura e resíduos agroindustriais. Os resíduos de culturas referem-se a resíduos de plantas que permanecem no campo após a colheita, enquanto o resíduo agroindustrial são os subprodutos da processamento pós-colheita que podem ser gerados a partir do processo de limpeza, peneiramento e moagem (LIM et al., 2012).

A produção agrícola do arroz (rizicultura) não gera somente benefícios nas regiões produtoras, mas também produz impactos ambientais significativos. Além da poluição do solo e da água causada por fertilizantes e produtos agroquímicos, os arrozais foram identificados como uma das maiores fontes de emissões de gases de gases estufa (GEE), principalmente na forma de metano (CH<sub>4</sub>) pela a decomposição dos resíduos no campo (MOHAMMADI et al., 2016; PAPARI; HAWBOLDT, 2015). Da rizicultura são gerados diversos resíduos, entre os quais o mais importante é a casca de arroz (HSU; HUANG; KUO, 2015; KONGKAEW;

---

<sup>1</sup> ANEEL. Biomassa. Atlas de energia elétrica no Brasil, v. 2020, p. 77–92, 2005.

PRUKSAKIT; PATUMSAWAD, 2015).

A baixa massa específica da casca de arroz é um fator importante na inviabilidade de seu uso energético devido ao alto custo de transporte para pequenos produtores. Os grandes produtores principalmente da região sul do Brasil, utilizam a casca de arroz para geração de energia em caldeiras ou nas granjas como cama de frango e compostagem. Nas pequenas propriedades rurais produtoras de arroz uma fração da casca de arroz é aproveitada como ração animal, outra parte é queimada diretamente nos campos causando poluição do ar, além da perda de carbono e diminuição dos nutrientes do solo. Sem outros destinos o restante da casca de arroz é descartado em áreas rurais, permanecendo inalterada durante anos, uma vez que apresenta biodegradação lenta. (BACENETTI et al., 2014; BRUUN et al., 2012; HEEDE; ORESKES, 2016; MOHAMMADI et al., 2016; PODE, 2016).

Há também estudos para aproveitamento da casca de arroz incorporando-a diretamente ao solo como reposição de nutriente e material orgânico. Entretanto, esse tipo de aplicação mostrou-se que ocasiona o aumento da emissão de  $\text{CH}_4$ , sendo que globalmente estima-se que 5% a 19% das emissões antropogênicas desse gás é devido à rizicultura (ABRISHAMKESH et al., 2016; BRUUN et al., 2012; HEEDE; ORESKES, 2016; THORNLEY et al., 2015).

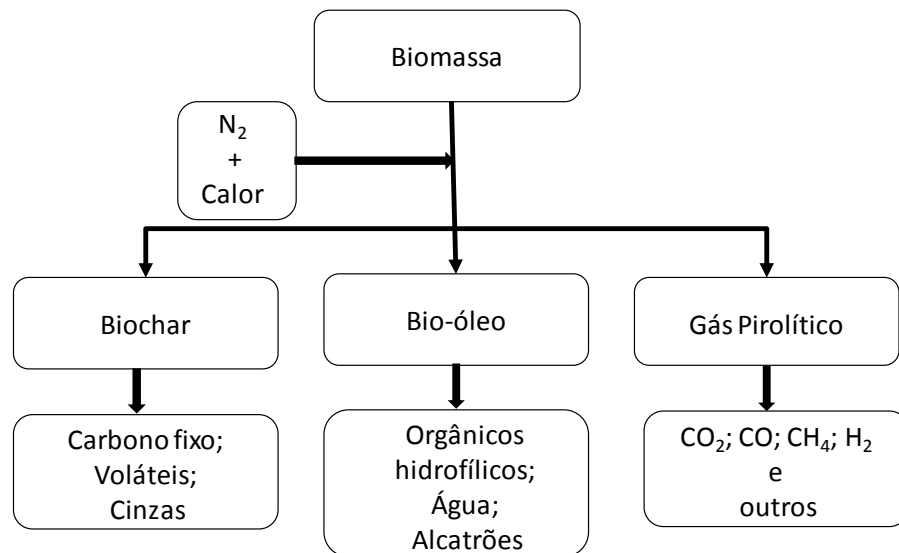
Diversas tecnologias de conversão têm sido desenvolvidas para o aproveitamento da biomassa na indústria, tais como a mecânica, biológica e termoquímica. Dos processos de conversão termoquímica (combustão, gaseificação e pirólise) a pirólise tem se destacado pela capacidade de produzir biocombustíveis em diferentes fases de agregação. A pirólise é um processo onde a biomassa é submetida a uma faixa de temperaturas entre 450 °C e 750 °C, em um meio inerte, sendo obtidos produtos sólido (biochar), líquido (bio-óleo) e gasoso (gás pirolítico) (AYSU; KÜÇÜK, 2014; CHEN; ZHOU; ZHANG, 2014; DEMIRAL; ŞENSÖZ, 2006; HEEDE; ORESKES, 2016).

O processo de pirólise pode ser representado de forma simplificada pela obtenção de três produtos, como representado na Figura 1.

As quantidades obtidas destes produtos e suas composições químicas dependem de condições experimentais e tipo de biomassa utilizada (BROWNSORT, 2009; BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999; CHEN; PENG; BI, 2015). A pirólise de biomassa é versátil, uma vez que uma mudança das condições do processo pode resultar diferentes proporções mássicas dos seus produtos (BRIDGWATER, 2011). Assim, os três produtos da pirólise são sempre produzidos, mas o rendimento de cada um deles pode variar,

sendo dependente dos parâmetros do processo (temperatura e tempo de residência).

Figura 1 - Representação simplificada do processo de pirólise.



Fonte: Produção Própria - Adaptado de Brownsort (2009).

A pirólise lenta da biomassa tem sido proposta como um método de pré-tratamento para melhorar as características físico-químicas da biomassa. Neste processo é produzido, principalmente, um sólido denominado biochar (biomassa devolatilizada) que apresenta uma forma mais uniforme, com baixo teor de umidade e um conteúdo energético mais elevado quando comparado com a biomassa de origem (LIU et al. 2016).

A redução dos GEE gerados na produção de arroz vem sendo encarado com um dos maiores desafios e, recentemente, levado a um grande interesse no estudo da pirólise lenta dos resíduos da rizicultura (casca e palha) para o uso do biochar no solo de forma a melhorar a sua fertilidade (PARK et al., 2014; RESTREPO; BAZZO, 2015; WANG et al., 2017).

A utilização de biochar como aditivo agrícola aumenta a retenção de nutrientes e água no solo e fornece condições favoráveis para proliferação de micro-organismos simbióticos, o que reduz a necessidade de adubos químicos e aumenta a produtividade das culturas. O biochar também pode ser utilizado como um insumo de captura de carbono, mantendo-o estável por centenas de anos, devido à resistência da estrutura do carbono à decomposição biológica (MOHAMMADI et al., 2016; SPOKAS; NOVAK; VENTEREA, 2012).

## 1.2 MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA

De acordo com relatório da Companhia Nacional de Abastecimento, a previsão brasileira de produção de arroz para 2017 é de 12 milhões de toneladas, em uma área plantada de 1,9 milhões de ha com produtividade de 6.010 kg/ha (CONAB, 2017). O Instituto de Economia e Agricultura, da Secretaria de Agricultura e Abastecimento do estado de São Paulo aponta que em 2016 a estimativa de safra de arroz para o estado de São Paulo era de 12.154,9 ha, sendo que a área plantada apresentava perspectiva de estabilidade de 0,3% na intenção de plantio, sendo esperados 12,2 mil ha. A região do Vale do Paraíba do Sul (formada pelos municípios de Guaratinguetá e Pindamonhangaba) é a principal produtora do Estado de São Paulo, com 62,3% da área cultivada, predominantemente de arroz irrigado, seguido pelos municípios de Registro (12,6%) e de Itapeva (9,1%) (IEA, 2017).

A casca de arroz corresponde a aproximadamente 20% do peso total do arroz, significando que a produção desse cereal gera grande quantidade de resíduo (ANDREIA; CARDOSO; ANTUNES, 2017; PODE, 2016; PODE; DIOUF; PODE, 2015). Tendo em vista essas informações somente os produtores do Vale do Paraíba do Sul, produziram de 45,7 mil toneladas de arroz em 2017, que conseqüentemente gerou 9,1 mil toneladas de resíduos. Uma vez que, tipicamente a pirólise lenta produz em torno de 30% de bio-óleo, 35% de biochar e 35% de gás pirolítico, essa informação é importante para que seja possível avaliar a eficiência do processo quanto a seus produtos (CHEN; PENG; BI, 2015).

Neste contexto, o aproveitamento de um resíduo agrícola sem valor comercial com significativo impacto ambiental é o que impulsiona esse estudo. Assim, nesta pesquisa será avaliada a viabilidade da aplicação do processo de pirólise lenta para posteriormente apresentar essa solução a pequenos produtores de arroz. Pretende-se contribuir na apresentação de uma alternativa de aproveitamento de um resíduo agrícola no estado de São Paulo. No entanto, ainda muitos aspectos técnicos precisam ser estudados e determinados, como o desempenho e condições do processo, as características térmicas e propriedades físico-químicas da biomassa e biochar, entre outros, que requer um entendimento aprofundado do processo termoquímico envolvido. Os resultados contribuirão na avaliação da viabilidade do aproveitamento de resíduos agroindustriais através da pirólise para fins energéticos ou aditivos agrícolas.

### 1.3 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS

Projetar e construir um reator de leito fixo para a pirólise lenta da casca de arroz para obtenção de biochar.

Os objetivos específicos desta pesquisa são:

1. Caracterizar a casca de arroz, através de análises térmica e físico-químicas;
2. Projetar, construir e montar um reator de leito fixo;
3. Realizar os ensaios experimentais de pirólise de casca de arroz;
4. Investigar o efeito dos parâmetros operacionais do processo na produção do biochar e do bio-óleo;
5. Caracterizar o biochar e bio-óleo, através de análises térmicas e físico-químicas;
6. Comparar o potencial energético dos produtos da pirólise com o material *in natura*;
7. Analisar a eficiência energética da pirólise lenta de casca de arroz.

### 1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho encontra se dividido em seis capítulos. Neste primeiro capítulo é apresentada a introdução explicando a relevância da aplicação da pirólise lenta da casca de arroz como processo alternativo para aproveitamento energético desse resíduo agroindustrial. No segundo capítulo são apresentadas o estado atual do objeto de estudo a partir de ampla discussão bibliográfica. No terceiro capítulo são apresentados o material e métodos utilizados no desenvolvimento da pesquisa, além da justificativa de sua aplicação. No quarto capítulo é apresentado o projeto e detalhes da construção do reator de leito fixo, o qual foi projetado para realização desse trabalho. Os resultados e discussão são apresentados no quinto capítulo e, finalmente, no sexto capítulo as conclusões decorrentes desta pesquisa são apresentadas, além das sugestões para trabalhos futuros. Também são apresentadas no Apêndice A as curvas termogravimétricas obtidas nas análises imediatas das amostras de biochar.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 BIOMASSA: FONTE RENOVÁVEL DE ENERGIA

De acordo com Tripathi; Sahu; Ganesan (2016), biomassa é um produto orgânico ou não orgânico de estrutura complexa derivado de organismos vivos ou recentemente vivos disponíveis naturalmente e obtidos de diversas fontes. Esta pode ser encontrado como dejetos animal, resíduos de papel, lamas e outros resíduos industriais que como a biomassa natural, também são formados por compostos orgânicos e não orgânicos e podem ser processados para obter energia. A biomassa é uma das fontes mais promissoras de energia alternativa que pode melhorar o problema da crise energética mundial devido à sua disponibilidade.

A biomassa pode ser classificada de diferentes formas, dependendo de suas características, podendo ser compostos orgânicos ou inorgânicos; biomassa primária, secundária ou terciária; natural ou antropogênica e além desses parâmetros também são classificadas de acordo com sua origem como: vasos lenhosos, agrícolas, aquáticos, resíduos ou dejetos humanos, animais e industriais (VASSILEV et al., 2013).

A principal fonte da biomassa lenhosa são as áreas florestais, sendo que a agrícola é a segundo fonte de mais abundante desse tipo de biomassa, sendo composta pelos talos, palha, conchas e diferentes partes das plantas, flores e grama (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016).

A biomassa vegetal é considerada como um dos recursos de energia solar indireta, tendo em vista que as plantas crescem pela absorção de dióxido de carbono da atmosfera juntamente com consumo de água e nutrientes do solo, por meio da fotossíntese (HSU; HUANG; KUO, 2015).

Todo o dióxido de carbono emitido quando a biomassa é consumida como combustível provém do carbono contido na mesma, incorporado na mesma durante o crescimento da planta, sendo que quando esta emissão é adicionada na atmosfera, seu efeito é considerado neutro por muitos autores (CHEN; PENG; BI, 2015; HSU; HUANG; KUO, 2015; TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016) e, neste caso, o uso da biomassa pode reduzir o problema do aquecimento global e da poluição.

Os componentes da biomassa incluem a celulose, a hemicelulose, a lignina, os extrativos orgânicos e os minerais inorgânicos. Os três primeiros constituintes são os

principais componentes da biomassa e seus percentuais em peso dependem das espécies de biomassas consideradas. Os valores destes componentes podem variar entre 42% à 45% de celulose, 27% à 30% de hemicelulose, 20% à 28% de lignina, 3% à 5% de extrativos orgânicos e minerais inorgânicos que são geralmente menos de 1% (CHEN; PENG; BI, 2015).

Em vista de suas distintas composições e estruturas, a celulose, hemicelulose e lignina possuem diferentes características de decomposição térmica. De modo geral, a temperatura de decomposição térmica da hemicelulose é a mais baixa dentre os três principais constituinte da biomassa e ocorre entre 220-315°C. A celulose decompõe-se em temperaturas entre 315-400°C e a lignina é caracterizada pela decomposição gradual para a temperatura que varia de 160 a 900 °C (CHEN; PENG; BI, 2015; LIU; HAN, 2015).

A biomassa pode ser utilizada em aplicações energéticas para a geração de calor, energia e combustíveis, na produção de produtos químicos (aditivos alimentares, produtos farmacêuticos, surfactantes, solventes orgânicos, fertilizantes) e também biomateriais, que está tornando-se cada vez mais comum. O uso de biomassa para estas aplicações geralmente requer rotas de conversões em várias etapas no intuito de sua valorização, sendo necessário, entretanto, o aprimoramento dos processos para maximizar a eficiência desses sistemas. (THORNLEY et al., 2015).

## 2.2 PRODUÇÃO DE ARROZ E POTENCIAL DO USO DOS RESÍDUOS GERADOS

O arroz é atualmente cultivado em mais de uma centena de países que produzem mais de 715 milhões de toneladas anualmente. A China e Índia representam 50% do arroz cultivado no mundo. Junto a estes, os países asiáticos como Indonésia, Bangladesh, Vietnã, Mianmar, Tailândia, Filipinas, Japão, Paquistão, Camboja, República da Coreia, Nepal e o Sri Lanka, detém 90% da produção mundial de arroz. Outros países não asiáticos produtores de arroz, como o Brasil, Estados Unidos, Egito, Madagáscar e Nigéria, representam 5% da produção mundial de arroz (MUTHAYYA et al., 2014; PODE, 2016).

No Brasil, segundo a CONAB (2017), a produção de arroz na safra 2016/2017, aponta redução na área plantada de 2,7% em relação à safra 2015/2016, devido, principalmente, à redução das áreas no sistema de sequeiro<sup>2</sup>. Em contrapartida, observa-se o aumento do plantio

---

<sup>2</sup> Sequeiro é uma técnica de cultivo onde a incidência pluviométrica é diminuta



em área irrigada, o que ajuda a explicar uma estimativa de aumento de produtividade em 15,8%. A produção deve chegar a 11.948 mil toneladas, aumentando em 12,7% em relação à safra 2015/2016.

A Região Sul é responsável por 81,7% da produção nacional e deve ter 1,9% de incremento de área em relação ao exercício anterior. O cultivo do arroz é irrigado em quase sua totalidade e apenas um percentual pequeno no Paraná é cultivado em sequeiro e, se mantidas as previsões de clima favorável, a produtividade média alcançará em torno de 7.668 kg/ha (CONAB, 2017).

A Região Norte, segunda maior produtora nacional, teve uma redução de 2,3% na sua área plantada em relação à safra passada. No Centro-Oeste, terceira maior região produtora, predomina o cultivo em sequeiro. No entanto, a expectativa é que a área em sequeiro tenha uma redução de 17,3%, enquanto a área sob cultivo irrigado seja 81,3% maior em relação à safra passada (CONAB, 2017).

Na Região Nordeste a cultura é realizada nos dois sistemas (sequeira e irrigada). A cultura tem tido declínio nas áreas de sequeiro e nesse levantamento também indica para uma redução da área irrigada, resultado da opção do produtor por culturas mais rentáveis. A expectativa detectada neste levantamento é de redução na área em 18,5% e uma produção 0,9% maior, comparada ao exercício anterior (CONAB, 2017).

A rizicultura tem pouca expressão na Região Sudeste. A área plantada deve ser inferior a 6,4% ao se comparar com a safra 2015/2016. O estado de São Paulo é o maior produtor regional e deverá apresentar uma redução de 3% em relação à área plantada da última safra. A produção deverá ser 0,5% maior que na última safra e se concentra nas regiões do Vale do Paraíba (Pindamonhangaba e Guaratinguetá) sob irrigação. Devido às dificuldades enfrentadas, o produtor paulista tem migrado para culturas mais rentáveis (soja/milho) na expectativa de ganhos maiores (CONAB, 2017).

Na indústria do arroz, os resíduos que são comumente utilizados para geração de energia são palha e casca de arroz, que são procedentes de colheita e agroindústrias, respectivamente. A palha de arroz é o talo da planta que é deixada no campo após a colheita do grão e a casca é a camada externa do grão de arroz. A casca removida do grão é subproduto do processo de moagem. Para cada quilograma de arroz colhido são gerados entre 0,41 e 3,96 kg de palha e entre 0,20 e 0,33 kg de casca (KIM; DALE, 2004; LIM et al., 2012).

A produção de arroz não somente gera riqueza e emprego nas áreas de cultivo, mas

também causa impactos ambientais significativos. Além da poluição do solo e da água causada por fertilizantes e agroquímicos, os arrozais foram identificados como uma das maiores fontes de emissões atmosféricas de GEE na forma de metano ( $\text{CH}_4$ ) pela decomposição dos resíduos no campo. Globalmente, estima-se que o metano emitido pela produção de arroz represente 5% a 19% das emissões antropogênicas de  $\text{CH}_4$  (MOHAMMADI et al., 2016).

Soltani; Bahrami; González (2015) ressaltam que a solução para os problemas associados à utilização deste resíduo sólido deve ser abordada, sob ambos aspectos, de qualidade e quantidade. Nos últimos 30 anos, diversos trabalhos científicos tem sido realizados no sentido de propor utilização da casca de arroz para reduzir o custo de processamento industrial (SOLTANI; BAHRAMI; GONZÁLEZ, 2015). Entretanto, devido à sua superfície dura, alto teor de silício, pequena densidade aparente e de difícil degradação por bactérias, os resíduos de casca de arroz constituem uma dramática fonte de poluição que pode alterar o ecossistema (ALEGRE; ALMEIDA, 2010).

A significativa quantidade de casca que a produção de arroz gera cria uma séria questão de gestão desse resíduo aos pequenos produtores, pois devido à sua baixa massa específica o transporte para deslocamento desse material, até mesmo para utilização como fonte energética, se torna inviável (ALEGRE; ALMEIDA, 2010).

Desse modo, a queima da casca de arroz em campo aberto por parte dos produtores causa problemas ambientais, como poluição do ar e água, além de causar perda de nutrientes no solo e problemas de saúde nas comunidades humanas próximas. A queima descontrolada libera poluentes como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) e dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), além de material particulado (MP). (LIM et al., 2012).

Também há emissões de hidrocarboneto aromático policíclico, n-alcano, policloradas de dibenzo-p-dioxinas (PCDD) e dibenzofuranos policlorados (PCDF). Esses poluentes interferem negativamente na saúde humana, podendo causar asma, silicose e câncer. A questão que o diferencia de outros resíduos agrícolas, é que a casca de arroz não pode ser incorporada ao solo como matéria orgânica (adubo), pois causa o aumento da emissão de metano ( $\text{CH}_4$ ) (LIM et al., 2012).

Dentre as diversas biomassas, a casca de arroz não é apenas uma fonte potencial de geração de energia, mas também tem o potencial de agregar valor à rizicultura. Nas últimas

décadas, houve muitas razões associadas a não utilização eficaz da casca de arroz e entre elas estão à falta de conhecimento do seu potencial por agricultores e pessoas da indústria, problemas socioeconômicos, penetração da tecnologia e falta de preocupações ambientais (SOLTANI; BAHRAMI; GONZÁLEZ, 2015).

A casca de arroz contém substâncias orgânicas e 20% de material inorgânico (cinza), tendo como componentes principais, para uso energético em base seca sem cinzas, o carbono (de 37,05 a 45,28%), hidrogênio (de 5,51 a 8,80%), nitrogênio (de 0,66 a 11,06%) e oxigênio (de 43,09 a 54,12%), (BAKAR; TITILLOYE, 2013; SOLTANI; BAHRAMI; GONZÁLEZ, 2015; TSAI; LEE; CHANG, 2007). Referente a sua estrutura lignocelulósica, os valores médios são 24% de hemicelulose, 35% de celulose, 19% de lignina e 19% de cinzas (BAKAR; TITILLOYE, 2013; SOLTANI; BAHRAMI; GONZÁLEZ, 2015; TSAI; LEE; CHANG, 2007). Na Tabela 1 apresenta-se as análises elementar e imediata e de poder calorífico superior (PCS) da casca de arroz disponíveis na literatura.

Tabela 1 - Propriedades físico-química da casca de arroz *in natura* estudada por outros autores.

Análise	Natarajan et al, (2009)	Snape; Pottmaier; Snape, (2013)	Lim et al., (2012)
PCS (MJ/kg)	19,81	nd	15,84
<i>Análise imediata</i>			
Umidade (%)	9,45	6,7	ND
Material volátil (%)	70,6	66,0	63,52
Carbono fixo (%)	2,97	14,3	16,22
Cinzas (%)	17,09	13,0	20,26
<i>Análise elementar</i>			
Carbono (%)	50,45	39,3	38,83
Hidrogênio (%)	6,58	5,7	4,75
Nitrogênio (%)	1,49	0,9	0,52
Oxigênio *(%)	41,46	41,1	35,47

Nota: \*Obtido por diferença da análise elementar + percentual de cinzas / nd: Não determinado

Fonte: Autoria Própria.

### 2.3 CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DA BIOMASSA PELA PIRÓLISE

A recuperação de energia a partir da biomassa tem-se centrado em processos termoquímicos (combustão, gaseificação, pirólise, carbonização e liquefação direta) e bioquímicos. Dentre os processos termoquímicos, a pirólise tem recebido especial atenção uma vez que apresenta potencial para produção de biocombustíveis com alta densidade energética a partir de fontes não alimentares, tais como resíduos agrícolas, urbanos, industriais e dejetos animais (DEMIRAL; ŞENSÖZ, 2006).

Na pirólise ocorre a decomposição térmica de material orgânico em ambiente com atmosfera inerte e temperaturas entre 300 °C e 900 °C. A aplicação deste processo à biomassa lignocelulósica leva à degradação de seus constituintes, como celulose, hemicelulose e lignina, produzindo produtos nas fases sólida, líquida e gasosa pelas diferentes etapas da reação ou mecanismos de conversão (BRIDGWATER, 2011; MUAZU; STEGEMANN, 2015). A classificação desses mecanismos em primário e secundário é dada em decorrência de eventos específicos de cada etapa. No mecanismo primário ocorre a formação do biochar, despolimerização e a fragmentação, no mecanismo secundário acontece a devolatilização (COLLARD; BLIN, 2014; SUN et al., 2016).

Os produtos sólidos e líquidos são denominados por biochar e bio-óleo, respectivamente, e o produto gasoso chamado de gás pirolítico no qual contem CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e hidrocarbonetos.

O biochar é considerado o principal produto do processo de pirólise lenta, o qual se apresenta na fase sólida contendo orgânicos não convertidos e resíduos carboníferos produzidos a partir da decomposição parcial ou completa de componentes da biomassa, bem como uma fração mineral. As propriedades físicas, químicas e mecânicas do biochar dependem do tipo de matéria-prima e dos parâmetros do processo da pirólise (KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

As principais características do biochar são teor de carbono variando de 53% a 96%, poder calorífico superior (PCS) de 20 à 36 MJ/kg e rendimentos entre 30 e 90% em peso de produção na pirólise utilizando diversas biomassa em diferentes condições de pirólise (HSU; HUANG; KUO, 2015; YE et al., 2015).

O biochar com alto PCS é atraente para uso como de combustível em substituição ao carvão mineral. Além disso, este possui potencial para outras aplicações, como na filtração e na adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos devido à sua micro-estrutura superficial

formada durante a pirólise (KOMKIENE; BALTRENAITE, 2016).

O biochar contém em sua composição uma variedade de nutrientes importantes à atividade agrícola e sua aplicação nessa área contribui com a redução da emissão de GEE, através de seu mecanismo de captura de carbono, sendo uma opção para mitigar o carbono atmosférico (LIU et al., 2016b; NGUYEN et al., 2016).

A concentração de elementos macro e micronutrientes específicos variam dependendo, principalmente, do tipo de biomassa e das condições de pirólise. Na condição de aumento da temperatura do processo, resulta no aumento das concentrações de nutrientes devido à perda de massa da biomassa nas temperaturas mais elevadas (KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

O bio-óleo é também denominado como óleo pirolítico, alcatrão pirolenhoso, líquido ou óleo de madeira (ALEGRE; ALMEIDA, 2010). Este é uma mistura líquida de cor castanho escuro e contém diversos compostos orgânicos, tais como ácidos, alcoóis, cetonas, aldeídos, fenóis, éteres, ésteres, açúcares, furanos e alquenos, além de compostos nitrogenados e diversos compostos oxigenados (BETEMPS et al., 2017; GUPTA et al., 2016).

O PCS do bio-óleo normalmente varia entre 15 e 20 MJ/kg, que corresponde em menos de 50% do valor dos combustíveis convencionais, como o do petróleo que apresentam PCS entre 42 e 45 MJ/kg. (KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

Dentre as características indesejáveis dos bio-óleos, cita-se os baixos valores de pH, entre 2 e 3, devido à presença de ácidos carboxílicos, torna-o potencialmente corrosivos para estruturas comuns. Além disso, sua alta instabilidade durante o armazenamento, retenção de sólidos na proporção de até 1% do peso e alto teor de umidade de 15% a 30% em decorrência do teor de umidade inicial da matéria prima, são outras desvantagens deste produto da pirólise (KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

O poder calórico inferior (PCI) do bio-óleo é aproximadamente metade do petróleo bruto, o que torna necessário o melhoramento do bio-óleo antes de usá-lo. O processo de pirólise rápida hoje em dia está sendo empregado em outras aplicações, como a produção de alimentos ou para a produção de certas substâncias químicas também (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016).

A utilização direta da energia contida no bio-óleo, em vez de ser processado para separação e concentração para melhorias adicionais, é atrativa para a produção de biochar descentralizada e geração de energia renovável em setores agrícolas. Desta forma, ocorre a minimização das emissões de carbono devido ao transporte dos subprodutos agrícolas de

baixa massa específica e utilização. No entanto, a combustão dos voláteis provenientes da pirólise não é inteiramente limpa, pois o bio-óleo é uma mistura de compostos orgânicos complexos. Além disso, os bio-óleos podem ser utilizados como matéria-prima para a produção de produtos químicos, tais como a produção de resinas de fenóis, aditivos nas indústrias de fertilização e farmacêutica, agentes aromatizantes nas indústrias alimentares e outro produto químico especial (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000; BUTLER et al., 2011).

No trabalho de Kan; Strezov; Evans,(2016) o bio-óleo foi testado na combustão para geração de eletricidade, calor e combustíveis em motores à diesel e turbinas a gás. Foi verificado que o mesmo apresentou êxito num motor de ensaio a diesel com um tempo de funcionamento limitado. Porém, para a operação a longo prazo não é possível sua utilização devido à sua má qualidade, ocasionando deposição nas paredes. Isso tem motivado a investigação da combustão direta de voláteis de pirólise (bio-óleo não condensado e misturas de gás de síntese) para a cogeração do produto da pirólise de maior valor agregado (KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

O gás pirolítico é a fração gasosa de baixo peso molecular e não condensável liberada durante o processo de pirólise. Esse gás pode conter:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ , hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), hidrocarbonetos com baixo teor carbono, tais como  $\text{CH}_4$ , etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), óxidos ( $\text{SO}_x$ ) e alcoóis de baixo teor de carbono (HOSSAIN; DAVIES, 2013).

No próprio processo de pirólise, o gás pirolítico pode ser usado para pré-aquecer o gás de arraste (inerte) ou pode ser retornado para o reator e utilizado como gás de arraste. Também pode ser usado para queima direta, em conjunto com os voláteis formadores do bio-óleo antes de serem condensados, produzindo calor necessário para a condução do processo de pirólise dispensando a utilização de fontes externas de calor (DUNNIGAN et al., 2016).

O gás de pirólise tem múltiplas aplicações desde combustão de gás em motores de ignição por centelha ou de ignição por compressão, queima direta, co-incinerados com carvão, produção de componentes individuais de gás, incluindo  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  e outros produtos voláteis, ou produção de biocombustíveis líquidos através da síntese (DUNNIGAN et al., 2016).

O PCI típico do gás pirolítico varia entre 5,5 e 7,0  $\text{MJ}/\text{Nm}^3$ , sendo inferior ao gás natural que é de aproximadamente 37  $\text{MJ}/\text{Nm}^3$ . Antes da utilização prática do gás pirolítico são necessários tratamentos para reduzir ou eliminar os constituintes indesejáveis que podem incluir alcatrões, pó, aerossóis, metais pesados evaporados, vapor, cianeto de hidrogênio

(HCN), NH<sub>3</sub> e sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) (LIU et al., 2017; YANG et al., 2016).

O rendimento de cada produto no processo de pirólise depende das características da biomassa, além dos principais parâmetros do processo, como temperatura da reação, taxa de aquecimento, tempo de residência e granulometria da biomassa (COLLARD; BLIN, 2014; SUN et al., 2016).

A classificação dos tipos de pirólise, bem como as condições de processos adotadas podem variar de autor para autor. Entretanto, de forma geral, os tipos de pirólise que se destacam são a lenta, a intermediária e a rápida, que são classificadas em função das condições experimentais adotadas. Como pode ser observada na Tabela 2, cada tipo prioriza determinado produto e apresenta suas distintas vantagens e limitações (BRIDGWATER, 2003, 2011; DEMIRAL; ŞENSÖZ, 2006; LIU et al., 2016a; TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016; YANG et al., 2017).

Tabela 2 - Tipos de pirólise e rendimentos típicos do produto obtidos para diferentes condições de pirólise da madeira.

Parâmetros do Processo	Tipo de Pirólise		
	Lenta	Intermediária	Rápida
Razão de aquecimento (°C/min)	<100	100-1000	Até 1000
Temperatura de reação (°C)	400-500	500-650	850-1250
Tempo de residência (s)	1500-1800	300-900	1-10
Biochar (%)	20-35	15-25	12-25
Bio-óleo (%)	15-30	40-60	60-75
Gás pirolítico (%)	10-35	20-30	10-20
Referências	Demiral; Şensöz (2006); Tripathi; Sahu; Ganesan,(2016)	Tripathi; Sahu; Ganesan,(2016) Yang et al.,(2017)	Bridgwater (2003), Bridgwater (2011); Tripathi; Sahu; Ganesan,(2016)

Fonte: Autoria Própria.

A pirólise lenta produz um elevado rendimento de sólido, mas os produtos líquidos são relativamente baixos. Esta possui uma longa história de uso para a produção de carvão

vegetal. É a convenção da pirólise que é caracterizada por uma taxa de aquecimento lenta e um longo tempo de residência. Na pirólise lenta a biomassa é pirolisada até uma temperatura da ordem de 400 a 500°C com uma taxa de aquecimento entre 6 e 60°C/min durante um período maiores que varia entre 300 e 1800 s (FEOLA; COLZATO, 2016; SHARIFF et al., 2014).

A pirólise lenta favorece a formação de biochar, mas os produtos líquidos e gasosos também são formados em pequena quantidade. Além disso, a taxa de aquecimento mais baixa e um tempo de permanência de vapor mais prolongado proporcionam um ambiente adequado para as reações secundárias serem completadas. Estas condições permitem que sejam removidos os vapores que são produzidos durante a reação secundária e isto resulta na formação de biochar (HODGSON et al., 2016; TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016).

A pirólise intermediária é utilizada quando se pretende equiparar a produção de líquidos e sólidos, sendo que as condições experimentais adotadas estão entre aquelas definidas nos processos de pirólise lenta e rápida. As condições de pirólise intermediária inibem a formação de alcatrões de alto peso molecular e produz biochar seco que é adequado para o uso agrícola ou para geração de energia juntamente com bio-óleo de boa qualidade. (YANG et al., 2017)

O processo de pirólise intermédia ocorre entre 500 °C e 650 °C com taxa de aquecimento variando entre 1 °C/min e 10 °C/min e tempo de residência de 5 min e 15 min (YANG et al., 2017) e, geralmente, a pressão permanece em 0,1 MPa durante o processo. Tipicamente, os rendimentos dos produtos nessa modalidade apresentam-se entre 40-60% de bio-óleo, 20-30% de gases não condensáveis e 15-25% de biochar.

Uma vantagem da pirólise intermédia sobre a pirólise rápida é que o produto líquido obtido não contém grande quantidade de alcatrão reativo e pode ser utilizado diretamente em caldeiras e motores (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016).

A pirólise rápida ocorre em uma faixa de temperaturas entre de 850-1250 °C com uma razão de aquecimento entre 10 °C/min e 200 °C/min e tempo de residência variando entre 1 s e 10 s (BRIDGWATER, 2003; BRIDGWATER 2011).

A pirólise rápida é utilizada para a produção de bio-óleo, logo à medida que a produção de produto líquido é dominante, a produção de biochar e gás pirolítico diminuem. No trabalho de Tripathi; Sahu e Ganesan (2016), os rendimentos dos produtos obtidos na pirólise foram entre 60-75% de bio-óleo, 15-25% de biochar e 10-20% de produtos gasosos não condensáveis.



## 2.4 PIRÓLISE DE BIOMASSA

A literatura mostra que os trabalhos referentes à pirólise da biomassa em leito fixo são amplos, sendo que estes abordam diferentes biomassas e diferentes condições experimentais. Apesar dos resultados obtidos em análises térmicas terem ordens de grandeza diferentes daqueles obtidos em sistemas reais de pirólise, estes ensaios em condições de pirólise são importantes, principalmente, no conhecimento das características térmicas das matérias primas e identificação da faixa de temperatura requerida no processo de pirólise (CHAIWONG et al., 2013; YUAN; TAHMASEBI; YU, 2015). Assim, é comum que os estudos utilizam a análise térmica de forma preliminar para avaliar a pirólise de biomassas em leito fixo.

A termogravimetria foi aplicada para investigar a característica da pirólise, bem como os componentes principais da alga por Chaiwong et al. (2013). Os resultados mostraram que as temperaturas adequadas para obter biochar e bio-óleo foram 500 e 550°C, respectivamente.

Os resultados obtidos por (BURHENNE et al., 2013) mostraram que os ensaios da pirólise no reator de leito fixo apresentaram características similares aquelas determinadas na análise térmica. Os autores utilizaram técnicas de análise térmica e ensaios em leito fixo para estudar o comportamento da pirólise de diferentes biomassas com a finalidade de otimizar o desempenho do processo em reatores de leito fixo em condições industriais. Eles avaliaram a influência do conteúdo de hemicelulose, celulose e lignina no desempenho da pirólise e concluíram que, num processo industrial, o conteúdo de lignina é o principal fator que controla a pirólise. Observaram que elevado conteúdo de lignina produz uma decomposição lenta, um baixo rendimento de produção de gás e elevadas temperaturas são requeridas para promover a sua devolatilização.

A produção de bio-óleo e biochar a partir de algas (*Spirulina Sp.*) em condições de pirólise lenta num reator de leito fixo mostrou que a análise energética do processo resultou num balanço positivo na produção de bio-óleo e biochar confirmando sua viabilidade (CHAIWONG et al., 2013).

Os resultados da análise térmica evidenciaram que a comportamento da pirólise está em função do tipo de biomassa e as razões de aquecimento (CHEN et al., 2015). Os autores investigaram a pirólise de quatro resíduos de biomassas oleaginosas usando análise térmica e um reator de leito fixo acoplado a um sistema de cromatografia gasosa. Foi observado que com o aumento da razão de aquecimento as curvas TG e DTG deslocam a devolatilização

para temperaturas mais elevadas devido a inércia térmica..

Aysu e Küçük (2014) avaliaram experimentalmente a pirólise de biomassa (*Ferula Orientalis L.*) para obter bio-óleo e biochar respectivamente. Eles utilizaram um reator de leito fixo operando numa faixa de temperaturas entre 350°C e 600°C usando uma corrente de nitrogênio como gás de arraste. Os efeitos dos parâmetros da pirólise tais como temperatura, condição catalítica e não catalítica, tipo de catalisador e razão de aquecimento foram investigados. Os resultados indicaram que a temperatura ótima para a formação de bio-óleo foi 500°C numa razão de aquecimento de 50°C/min, em condições não catalíticas. Referente ao uso de catalisadores, o óxido de zinco é mais efetivo que o óxido de alumínio em termos de formação de bio-óleo. O bio-óleo obtido apresentou um poder calorífico superior à biomassa de origem.

Estudos mostraram os efeitos dos parâmetros experimentais, tais como temperatura e o tipo de biomassa, sobre o rendimento e composição dos produtos da pirólise (YUAN; TAHMASEBI; YU, 2015). Os autores desenvolveram um estudo comparativo da pirólise de biomassa lignocelulósica e alga, utilizando a análise térmica e reator de leito fixo. Os resultados mostraram que o bio-óleo derivado da biomassa lignocelulósica contém mais compostos fenólicos, no entanto, o bio-óleo da alga apresentou mais componentes nitrogenados.

Na avaliação do potencial do uso de fontes agroindustriais em processo de pirólise, ensaios TG foram aplicados (TINWALA et al., 2015). Os autores desenvolveram um estudo experimental da pirólise intermediária de oito diferentes resíduos agroindustriais. A pirólise foi realizada a 500°C num reator de leito fixo em escala de bancada. O poder calorífico do biochar (29,4MJ/kg) da madeira foi similar ao poder calorífico do carvão sub-betuminoso. Os autores concluíram que o gás pirolítico pode ser reciclado para aquecimento do reator para fazer este processo autossustentável.

Baniasadi et al. (2016) desenvolveram um estudo sobre o processo de pirólise lenta de resíduos de aves, onde utilizaram um reator de leito fixo operando na faixa de 400-800°C e uma corrente de nitrogênio como gás de arraste. Técnicas como a espectroscopia infravermelha transformada de Fourier e cromatografia de gases foram usadas para a caracterização dos gases condensáveis e da fase orgânica obtida, respectivamente. Os resultados mostraram que a 550°C foi atingida a máxima produção de líquido condensável. A fração de biochar teve um elevado poder calorífico. O gás obtido apresentou um baixo poder calorífico, no entanto, os autores estimaram que o processo de pirólise lenta dos resíduos de

aves seja energeticamente autossustentável.

No trabalho de Kan, Strezov e Evans (2016) foi verificado que a razão de aquecimento e a temperatura são as condições de processo mais estudadas e afirmaram que uma elevada razão de aquecimento promove a produção de mais bio-óleo, enquanto uma baixa razão de aquecimento aumenta a produção de biochar. A temperatura ótima para maximizar a produção de bio-óleo e biochar está na faixa de 400-550°C (pirólise intermediária). A atmosfera reativa e o tempo de residência afetam os produtos da pirólise de biomassa significativamente. Além disso, melhorias no processo podem ser conseguidas através do pré-tratamento da biomassa (físico, térmico, químico e biológico). Pré-tratamento físico envolve a redução do tamanho da partícula, promovendo a transferência de calor e massas interpartícula e aumentando a produção de bio-óleo. Pré-tratamento térmico é a redução na umidade intrínseca e o conteúdo de oxigênio da biomassa, geralmente utilizando calor residual do processo, com a finalidade de melhorar a eficiência energética e a qualidade do produto. O pré-tratamento químico reduz o conteúdo mineral do material. Os pré-tratamento biológico reduz o conteúdo de lignina, geralmente os componentes mais termicamente resistente da biomassa, dessa forma aumentando a produção de bio-óleo.

## 2.5 PIRÓLISE DA CASCA DE ARROZ

Foi apresentado no trabalho de Loong et al. (2016) a otimização do processo de pirólise da casca de arroz. O estudo consistiu em estudar a condição mais favorável para produção de bio-óleo, utilizando diferentes taxas de aquecimento a fim de determinar a condição onde fosse obtido a máxima produção de bio-óleo. Os autores utilizaram a casca de arroz seca com granulometria entre 250 e 500 µm. Foi utilizado aproximadamente 15 g de amostra em um forno vertical com atmosfera inerte de N<sub>2</sub> e vazão de entrada de 500 mL/min por período 5 min. Posteriormente, foi também utilizado N<sub>2</sub> como gás de arraste a uma vazão de 100 mL/min, sendo que a temperatura foi medida a cada 2 min. Foram realizados 16 testes com razões de aquecimento de 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min e 20 °C/min. Dentre as razões de aquecimento estudadas, a de 20 °C/min foi a que apresentou melhor resultado, produzindo 35,38% de bio-óleo.

Snape, Pottmaier e Snape (2013) realizaram um estudo comparativo da pirólise lenta da casca de arroz e palha de trigo para produção de biochar por termogravimetria, no qual foi utilizada aproximadamente 10 mg com granulometria média entre 90 e 125 µm. O

experimento foi realizado aquecendo a amostra até 110 °C, mantendo condições isotérmicas por 5 min. Na sequência o sistema foi aquecido até 700 °C com uma razão de aquecimento de 50 °C/min, em condições isotérmicas por 15 min, em atmosfera de N<sub>2</sub> na vazão de 100 ml/min. Finalmente, a temperatura foi elevada até 850 °C, sendo então trocada por uma atmosfera oxidante (O<sub>2</sub>) na mesma vazão. O principal parâmetro analisado nesse trabalho foi a temperatura de reação e os melhores resultados produziram 94,9% de biochar, sendo 23,0% de carbono fixo e 61,9% de cinzas, tendo área superficial BET de 79,6 m<sup>2</sup>/g.

Natarajan et al. (2009) procederam a pirólise da casca de arroz em reatores de leito fixo a fim de investigar a melhor condição para produção de bio-óleo. Os autores utilizaram amostras com tamanho de partícula entre 0,6 mm e 1,80 mm, razão de aquecimento de 60 °C/min e temperaturas entre 400 °C e 600 °C. Foram utilizados reatores com diferentes comprimentos, sendo aquecidos externamente por uma resistência elétrica para fornecer calor necessário ao processo. Foi utilizado uma bomba de vácuo para arrastar o material volátil pelo sistema, onde a porção condensável era convertida e armazenada em reservatórios após serem condensados, por meio de condensadores espirais, e a fração não condensável foi descartada. O primeiro parâmetro estudado nesse trabalho foi temperatura de processo, utilizando amostras com tamanhos de partículas entre 0,6 mm e 1,18 mm. No estudo foi utilizado um reator de 300 mm de comprimento, aplicando-se temperaturas entre 400 e 600 °C e mantendo-se constante uma taxa de aquecimento de 60 °C/min. Outro parâmetro estudado foi a interferência do tamanho da partícula no processo. Nessa etapa, a temperatura foi mantida constante a 500 °C, aplicando-se taxa de aquecimento de 60 °C/min e tamanhos de partículas variando entre aproximadamente 0,15 mm e 1,80 mm. Os resultados mostraram que ocorreu um aumento na produção de bio-óleo em função do aumento da temperatura e, conseqüentemente, diminuiu a produção de biochar. Eles também concluíram que a produção de bio-óleo e biochar aumentaram significativamente com o aumento do tamanho de partícula da matéria prima.

Pinto; Miranda; Costa (2016) produziram bio-óleo a partir da pirólise de casca e palha de arroz misturados com diferentes tipos de resíduos plásticos, como polietileno, polipropileno e poliestireno. Foram aplicadas granulometrias de 2-3 mm, com volume 1dm<sup>3</sup>, taxa de aquecimento de 5-6 °C/min, com N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> como gás de arraste, em um reator de leito fixo da Parr Instruments. Diferentes proporções de biomassa vegetal e de resíduo plásticos foram testadas. Foi verificado que com o aumento da fração de resíduo do arroz casca e palha, ocorreu a diminuição da produção de bio-óleo. A proporção de 20% de casca de arroz foi a

mais promissora, sendo obtido uma conversão de 65% de bio-óleo, 13% de biochar e 22% de gás pirolítico. Na temperatura de processo de 430 °C e 10 min tempo de residência, não houve mudança significativa na troca de casca por palha. Entretanto, o mesmo não ocorreu quando foram utilizados os diferentes tipos de plásticos, tendo obtido o pior resultado para o poliestireno.

No trabalho de Qian; Zhang; Wang (2014), a casca de arroz foi pirolisada em um reator tubular de leito fixo. Para a biomassa, eles utilizaram massa de 4g e granulometria entre 0,15 e 0,45 mm. Os testes foram executados com gás de arraste de N<sub>2</sub> com vazões entre de 10 e 500 mL/min, taxa de aquecimento de 15°C/min, temperatura de reação de 700 °C e 60 min de tempo de residência. Para a melhor condição de ajuste do sistema, foram produzidos 33,92% de biochar, 27,50% de bio-óleo e 16,10% de gás pirolítico.

Alvarez et al. (2014), propuseram o melhoramento do biochar a partir da pirólise rápida de casca de arroz em um reator de leito fixo cônico, a fim de obter sílica amorfa, cuja principal aplicação é a produção de catalisadores. No teste, foi processado 1 g de biochar a uma taxa de aquecimento de 15°C/min até a temperatura de 800°C em tempos de residência de 15, 30, 45 e 60 min, com vazão de 200 cm<sup>3</sup>/min de N<sub>2</sub>. Foi recuperado de 88% da sílica contida no biochar, concluindo que a casca de arroz é uma excelente matéria prima para obtenção de sílica amorfa de alta pureza.

Zhang et al. (2017) estudaram o efeito do pré-tratamento da casca de arroz na pirólise lenta. A biomassa foi submetida a um processo de umidificação na proporção de 10 g de casca de arroz para 200 mL de água e secagem em temperaturas de 150, 180, 210 e 240°C no período de 1 h, em um reator de leito fixo de alta pressão, em atmosfera inerte de N<sub>2</sub>. O processo de pirólise foi realizado no reator tubular, sendo elevada a temperatura até 550°C, quando, então, o sistema era alimentado com 5 g da biomassa por 10 min, com gás de arraste de N<sub>2</sub> na vazão de 200 mL/min. Os resultados mostraram que o biochar produzido não apresentou qualidade necessária para ser utilizado como biocombustível, por apresentar um incremento energético da ordem de 0,2 MJ. Para todas as condições experimentais aplicadas, a produção de biochar e bio-óleo foram em média de 30% e 45%, respectivamente, não sendo observada variação significativa entre os percentuais do biochar, bio-óleo e gás pirolítico.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

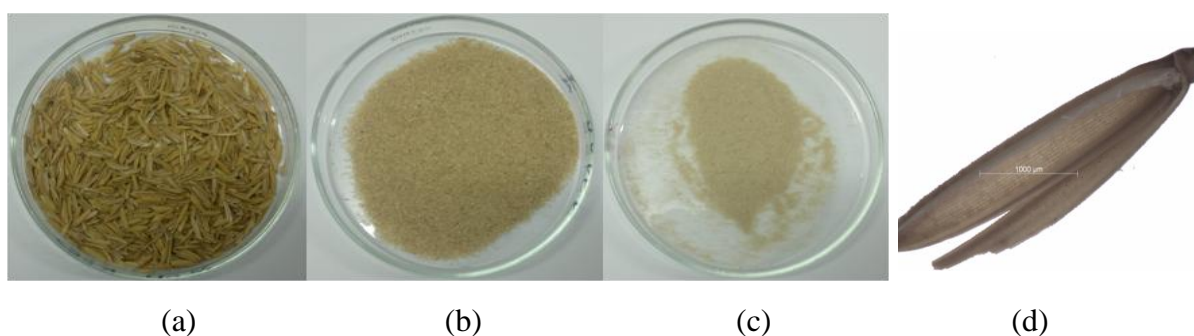
#### 3.1 MATÉRIA PRIMA

##### 3.1.1 Descrição da Casca de arroz e preparação de amostras para os ensaios

A casca de arroz utilizada nesta pesquisa foi fornecida por produtores de Guaratinguetá, localizada na região do Vale do Rio Paraíba do Sul, no estado de São Paulo. Para os ensaios de pirólise lenta utilizou-se a casca de arroz na forma como recebida (*in natura*). No entanto, foi necessária a preparação prévia da biomassa para os ensaios de termogravimetria, determinação do poder calorífico e de composição elementar.

Para a preparação utilizou-se uma fração da amostra de casca de arroz e fez-se a moagem em um moedor de café. Procedeu-se, então, a separação granulométrica utilizando-se duas peneiras com aberturas sucessivas da série ASTM (mesh), obtendo-se tamanhos de partículas médias de 69  $\mu\text{m}$  (entre 75 e 63  $\mu\text{m}$ ) e 231  $\mu\text{m}$  (entre 250 e 212  $\mu\text{m}$ ). As granulometrias médias foram escolhidas com base do trabalho de (LIN et al., 2014), no qual os autores avaliaram a influência do tamanho do material no processo de pirólise. Na Figura 2, são apresentadas as imagens das amostras de casca de arroz utilizadas nesta pesquisa.

Figura 2 - Amostras da casca de arroz utilizadas nos ensaios, (a) *in natura*, (b) 69 $\mu\text{m}$ , (c) 231 $\mu\text{m}$  e (d) vista microscópica.



Fonte: Autoria Própria.

Visualmente, não são perceptíveis diferenças granulométricas na casca de arroz *in natura*. Entretanto, na imagem ampliada (Figura 2d) observa-se que o seu formato irregular possibilita espaços vazios entre as partículas. Em reações gás-sólido, estes espaços facilita a a difusão do gás entre as partículas, porém nos ensaios de análise termogravimétrica, devido à

dimensão do cadinho (5,8 mm de diâmetro e 2,6 mm de altura), dificulta o uso da quantidade necessária nos ensaios.

Além disso, nos ensaios para a determinação do poder calorífico da biomassa é necessário que a amostra seja homogênea e com tamanho de partícula reduzido para passar pela peneira de 0,5 mm, ASTM E 711- 87(2004)<sup>3</sup>.

## 3.2 TÉCNICAS PARA A CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

Nessa seção são descritos os equipamentos e técnicas utilizadas para caracterizar a casca de arroz *in natura* e os produtos obtidos na pirólise, com foco no produto sólido (biochar). Estas caracterizações são importantes para comparar as propriedades da casca de arroz *in natura* e os produtos obtidos após a pirólise, de forma a avaliar a viabilidade de aplicação desses materiais.

### 3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As estruturas morfológicas das amostras foram obtidas utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV-EDS) da Oxford Instruments, modelo Carl Zeiss EVO MA15 disponível no Laboratório de Microscopia e Microestruturas (LAIMat) do Departamento de Engenharia de Materiais (FEG/UNESP). As amostras de casca de arroz e biochar foram avaliados sem passar por processo de moagem, sendo obtidas imagens com amplitude de 200 vezes conforme metodologia aplicada por Soltani; Bahrami; González, 2015.

### 3.2.2 Análise imediata

Nesta etapa foi utilizado o sistema simultâneo da TA Instruments (SDT Q600 TGA/DTA/DSC) disponível no LC<sub>3</sub> (Laboratório de Combustão e Captura de Carbono) do Departamento de Energia (DEN/FEG-Unesp), mostrado na Figura 3.

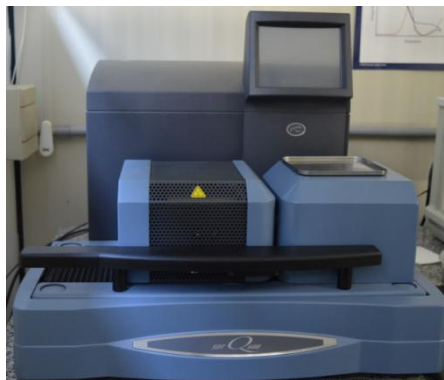
Aplicou-se, como gás de arraste, o nitrogênio (N<sub>2</sub>) e ar sintético (80% N<sub>2</sub> + 20% O<sub>2</sub>) com vazão volumétrica de 100 mL min<sup>-1</sup>. Os testes foram realizados em duplicatas com massa de amostra de (10 ± 0,5) mg para todos os ensaios em 3 razões de aquecimento iguais a 10, 20

---

<sup>3</sup> ASTM E711-87(2004) - Standard Test Method for Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel by the Bomb Calorimeter (Withdrawn 2004).

e  $40\text{ °C min}^{-1}$  desde a temperatura ambiente, com aquisição de dados a partir de  $30\text{ °C}$ , até  $750\text{ °C}$ .

Figura 3 - Sistema simultâneo para análise de TGA/DTA/DSC disponível no LC<sub>3</sub>.



Fonte: Autoria Própria.

A análise imediata (teores de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas) foi determinada por meio da análise termogravimétrica, seguindo-se a metodologia proposta por Karatepe; Sadriye (1993). O teor de umidade foi determinado em atmosfera de  $\text{N}_2$ , numa vazão de  $40\text{ mL min}^{-1}$ , com razão de aquecimento de  $20\text{ °C min}^{-1}$  de  $30\text{ °C}$  até  $110\text{ °C}$ . Na temperatura de  $110\text{ °C}$  foi mantida uma isoterma por 30 min. Aumentou-se a razão de aquecimento para  $40\text{ °C min}^{-1}$  e elevou-se a temperatura até  $950\text{ °C}$ . Atingida esta temperatura manteve-se em condições isotérmicas por 7 min para quantificar o conteúdo de material volátil. Após a isoterma, abaixou-se a temperatura para  $750\text{ °C}$  com razão de resfriamento de  $20\text{ °C min}^{-1}$ . Quando a temperatura foi atingida a atmosfera foi modificada para ar sintético, mantendo-se condições isotérmicas por 30 min, a fim de ocorrer a oxidação do carbono fixo e determinar, então, o teor cinzas.

### 3.2.3 Análise elementar

A análise elementar foi realizada pela Central Analítica da Universidade de São Paulo/SP, utilizando um Analisador elementar - Perkin Elmer 2400 series ii. Nesta análise são determinados os percentuais de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) da amostra. O percentual de O é calculado por diferença entre os demais elementos (C, H e N) determinados na análise elementar e a umidade e cinzas obtidas na análise imediata (calculado na base seca).



### 3.2.4 Poder calorífico

Foi utilizado o Calorímetro IKA C2000, disponível no LC<sub>3</sub> e mostrado na Figura 4, na determinação do poder calorífico superior (PSC) da biomassa *in natura* (casca de arroz) e também dos produtos da pirólise (biochar e bio-óleo).

Figura 4 - Bomba calorimétrica composto de um sistema de refrigeração da água; vaso pressurizado e cadinho de inox disponível no LC<sub>3</sub>.



Fonte: Autoria Própria.

Nos ensaios seguiu-se o procedimento descrito no manual do equipamento. Coloca-se  $(0,5 \pm 0,05)$  g de amostra no cadinho de aço inox e na sequência o mesmo é alocado em um vaso pressurizado, previamente preparado com um fio padrão de algodão para a ignição. Após o fechamento do equipamento, esse vaso é mergulhado em um recipiente com água com volume e temperatura controlados e procedesse-se a combustão completa pela injeção de oxigênio puro no vaso pressurizado na pressão entre 30 e 35 bar e o cálculo do poder calorífico é calculado pela mudança de temperatura da água.

### 3.2.5 Potencial de hidrogênio (pH)

O pH é um índice que indica a acidez, neutralidade ou alcalinidade de uma substância qualquer, determinada pela concentração de íons de Hidrogênio ( $H^+$ ) do meio. O resultado indica que quanto menor o pH de uma substância, maior a concentração de íons  $H^+$  e menor a concentração de íons  $OH^-$ . Para a determinação do pH do biochar utiliza-se um pHmetro modelo 522 da MS Tecnopon Equipamentos. Faz-se uma mistura de 1:50 de biochar e água deionizada em um becker de vidro de 50 mL, utilizando agitador magnético Marconi modelo

MA1085/1 á uma rotação de 450 rpm (DOOLEY, 2015).

### 3.2.6 Espectroscopia de Infravermelha por Transformada de Fourier (FTIR)

Análise FTIR é um método usado para medir a emissão de absorção e difusão de um espectro infravermelho em um meio líquido, sólido ou gasoso. Nesta técnica, a radiação infravermelha entra em uma amostra e partes dessa radiação são transmitidas, enquanto outras são absorvidas. O espectro que resulta dessa transmissão e absorção molecular cria um padrão que permite identificar quais as substâncias estão presentes. Para esta análise foi utilizado o analisador Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR/ATR disponível no Laboratório de Plasma do Departamento de Física (FEG/UNESP).

## 3.3 METODOLOGIAS APLICADAS

### 3.3.1 Balanço de massa

Considerando-se os três produtos obtidos na pirólise lenta da biomassa, o balanço de massa do processo é definido pela equação (1), sendo  $m$  a massa da biomassa e dos produtos gerados.

$$m_{\text{biomassa}} = m_{\text{biochar}} + m_{\text{bio-óleo}} + m_{\text{gás}} \quad (1)$$

### 3.3.2 Proporção de Consumo Energético (PCE)

A equação (2) adaptada do trabalho de Guo, Wang e Yang (2017), refere-se a proporção de consumo energético (PCE) que avalia o desempenho energético da pirólise da biomassa, . O valor PCE representa a quantidade de energia requerida pela biomassa para atingir a temperatura de reação do processo, dividida pela quantidade de energia disponível nos produtos da pirólise:

$$\text{PCE} = \frac{\text{CE}_{\text{total}}}{\text{M}} \quad (2)$$

$$\text{PCE} = \frac{\text{CE}_{\text{total}}}{(\text{PCS} \cdot \text{Y})_{\text{bio-óleo}} + (\text{PCS} \cdot \text{Y})_{\text{biochar}}}$$

sendo  $CE_t$  o consumo elétrico total,  $M$  a massa utilizada no teste,  $PCS$  o poder calorífico superior obtido na bomba calorimétrica,  $Y$  a fração mássica dos produtos da pirólise (biochar e bio-óleo), respectivamente.

Observa-se que, por ser tratar de uma proporção, o resultado esperado é que o PCE seja inferior a 1. Resultados igual a 1 não apresentam ganho energético e maiores que 1 apresentam perda energética, ou seja, foi necessária mais energia para realização do processo de pirólise do que o ganho de energia proporcionado pelos produtos da pirólise. Para os casos onde PCE é menor que 1 esses são energeticamente eficiente.

### 3.3.3 Densidade aparente

A densidade aparente ( $d$ ), dada pela equação (3), é a relação entre a massa ( $m$ ) e volume da amostra ( $V$ ), sendo determinada conforme proposto por Windeatt (2015), preenchendo um becker de volume conhecido com a amostra e, em seguida, realiza-se a pesagem.

$$d = \frac{m}{V} \quad (3)$$

## 3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Neste estudo aplica-se um planejamento multivariável para avaliar o efeito dos fatores que influenciam o processo de pirólise. Utilizou-se o Arranjo Ortogonal L9 proposto por Taguchi totalizando 18 experimentos, considerando-se os testes em duplicatas.

No processo considera-se 4 fatores que influenciam no processo denominados por A, B, C e D, representando a taxa de aquecimento ( $\beta$ ), temperatura de reação ( $T$ ), tempo de residência ( $t$ ) e massa de biomassa ( $M$ ), respectivamente. No método de Taguchi aplica-se três níveis, baixo (1), médio (2) e alto (3), para cada fator que são definidos com base em ensaios encontrados na literatura, como apresentados na Tabela 3.

Foram, então, definidas as combinações entre os fatores a partir da definição dos valores de cada nível (1, 2 e 3), de forma aleatório para evitar erros sistemáticos, considerando-se as diferentes combinações entre fatores, como previstos no método de Taguchi. As variáveis resposta  $Y_i$  foram obtidas como mostradas na Tabela 4.

As variáveis resposta ( $Y_{i1}$ ,  $Y_{i2}$ ,  $Y_{i3}$ ,  $Y_{i4}$ ,  $Y_{i5}$ ,  $Y_{i6}$ ,  $Y_{i7}$ ,  $Y_{i8}$  e  $Y_{i9}$ ) refere-se ao percentual de

biochar produzido a partir da casca de arroz *in natura*.

Tabela 3 - Fatores e seus respectivos níveis.

Fatores	Níveis		
	Baixo	Médio	Alto
A - Taxa de aquecimento - $\beta$ ( °C/min )	1	2	3
B - Temperatura de reação - T (°C)	1	2	3
C - Tempo de residência - t (s)	1	2	3
D – Massa de biomassa - $M_b$ (g)	1	2	3

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 4 - Arranjo Ortogonal L9 proposto por Taguchi.

Teste	Fatores Codificados				Variável Resposta
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	Yi1
2	1	2	2	2	Yi2
3	1	3	3	3	Yi3
4	2	1	2	3	Yi4
5	2	2	3	1	Yi5
6	2	3	1	2	Yi6
7	3	1	3	2	Yi7
8	3	2	1	3	Yi8
9	3	3	2	1	Yi9

Fonte: Autoria Própria

Para cálculo do efeito dos fatores sobre a variável resposta foi utilizada a equação (5), sendo  $M_{j,k}$  a média das variáveis resposta,  $Y_i$  variável resposta, J o fator (A, B, C, D), k o nível do fator (1, 2, 3) e n o número de repetições do nível k no fator j.

$$M_{j,k} = \frac{\sum(Y_i)}{n} \quad (4)$$

De acordo com o método de Taguchi os fatores controlados são denominados de

parâmetros e os fatores não controlados de ruídos. Para este estudo, considera-se a condição “maior é melhor” na análise da influência dos fatores sobre a razão sinal/ruído (S/N), equação (5), sendo  $y$  as variáveis respostas e  $n$  o número de réplicas.

$$(S/N)_{j,k} = -10 \log \left( \frac{\sum (1/y^2)}{n} \right) \quad (5)$$

Aplica-se a Análise de Variância (ANOVA) na análise dos fatores que apresentam influência significativa no processo de pirólise lenta.

## 4 PROJETO E CONSTRUÇÃO DA BANCADA EXPERIMENTAL

A bancada experimental para pirólise lenta foi projetada e construída, considerando-se um reator de leito fixo, sistema de aquecimento elétrico, sistema de condensação de material volátil, instrumentação para o controle da temperatura e da vazão de gás de arraste. O projeto foi desenvolvido para alimentação da biomassa em batelada.

### 4.1 DIMENSIONAMENTO DO REATOR DE LEITO FIXO

O dimensionamento do reator de leito fixo foi baseado na premissa que a capacidade de processamento seria de 0,5 kg de casca de arroz *in natura* para cada batelada. Para tal, foi determinado o volume da amostra de 0,5 kg quantificado por meio de uma balança semi-analítica e um becker de 5000 mL (Figura 5).

Figura 5 - Determinação do volume da amostra de casca de arroz.



Fonte: Autoria Própria.

No dimensionamento do sistema de condensação, utilizou-se a equação (6) que define a taxa de troca de calor ( $Q'$ ) trocado entre o valor e a água de resfriamento. A equação (6) define o fluxo de transferência de calor entre o fluido de arrefecimento e o material volatilizado.

$$Q = m_v C_v (t_{g1} - t_{g2}) = m_w C_w (t_{w1} - t_{w2}) \quad (6)$$

sendo  $m_v$  a massa de vapor,  $C_v$  calor específico do vapor e  $t_{g1}$  é a temperatura de entrada do vapor e  $t_{g2}$  é a temperatura de saída do vapor a,  $m_w$  a massa de água,  $C_w$  calor específico da água e  $t_{w1}$  é a temperatura de entrada da água e  $t_{w2}$  é a temperatura de saída da água,

$$Q = U_0 A \Delta T_m \quad (7)$$

sendo  $U_0$  coeficiente de transferência do cobre ( $401 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ ),  $A$  a área mínima do tubo de condensação (serpentina).  $\Delta T_m$  refere-se a média logarítmica das temperaturas dadas pela equação (8), sendo  $T_1$  e  $T_2$  as temperaturas de entrada e saída, respectivamente.

$$\Delta T_m = (T_1 - T_2) / [\ln(T_1 - T_2)] \quad (8)$$

Pela equação (9) define-se o comprimento da serpentina, sendo  $L_t$  o comprimento do tubo e  $d_t$  o diâmetro do tubo. O valor do comprimento obtido foi de 6,4 m

$$L_t = A / \pi d_t \quad (9)$$

## 4.2 DETALHAMENTO DO PROJETO.

### 4.2.1 Projeto conceitual da bancada experimental

O projeto conceitual foi desenvolvido por meio do software DraftSight®, no qual foram definidas as geometrias e dimensões de todas as partes da bancada experimental para a pirólise lenta.

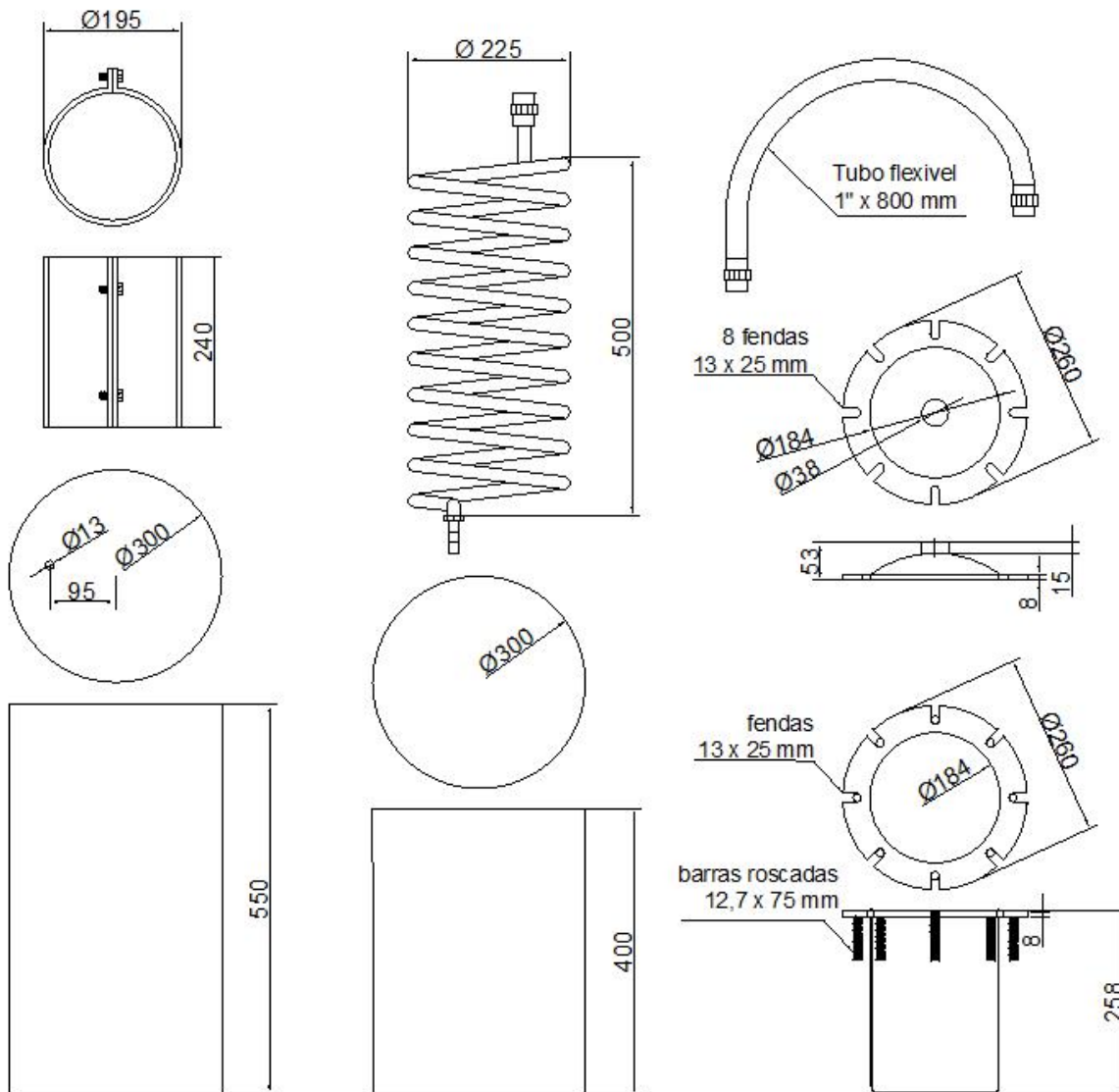
Na Figura 6 apresenta-se o detalhamento da bancada experimental para a pirólise lenta projetada especificamente para o desenvolvimento deste trabalho.

A partir do projeto conceitual, utilizou-se o software SolidWorks®, que se baseia em computação paramétrica, para criar as formas tridimensionais da bancada experimental. O desenvolvimento desta etapa foi feito com a colaboração de aluno de iniciação científica (aluno PIBIT do LC<sub>3</sub>) sob a orientação direta do autor deste trabalho.

Na Figura 7 apresentam-se as vistas frontais e em perspectiva do corpo do reator e

sistema de condensação.

Figura 6 -. Detalhamento do projeto da bancada experimental para a pirólise lenta.

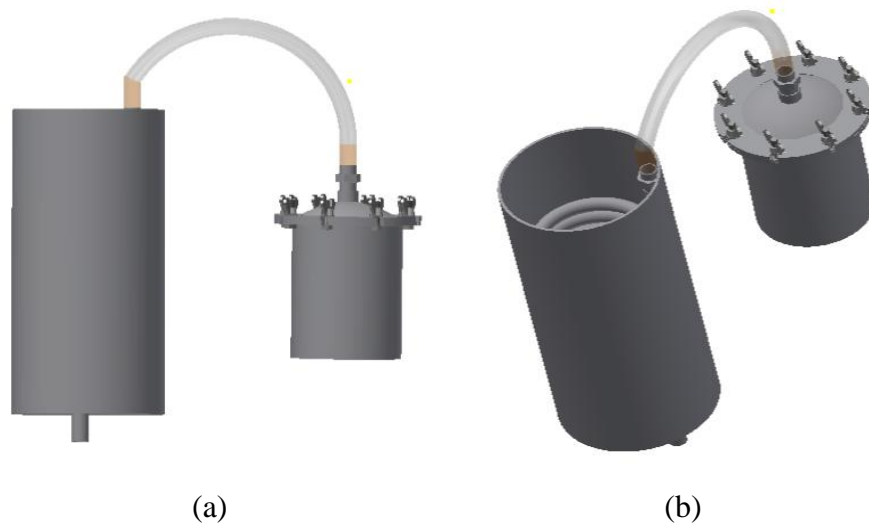


Fonte: Autoria Própria.

Para melhor visualização do reator e sistema de condensação apresenta-se a vista explodida na Figura 8, onde estão detalhados os componentes principais utilizados na montagem da bancada experimental para a pirólise lenta.

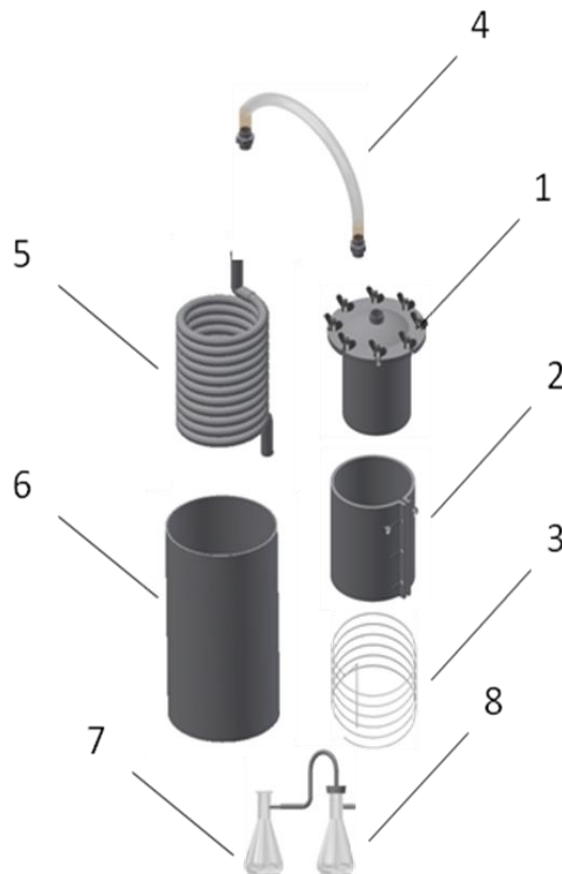


Figura 7 - Bancada experimental: (a) Vista frontal (b) Perspectiva.



Fonte: Dados do Grupo de Pesquisa do LC<sub>3</sub>.

Figura 8 – Vista explodida da bancada experimental: (1) reator de leito fixo; (2) resistência elétrica; (3) injetor de gás de arraste; (4) coletor de gases; (5) serpentina; (6) cuba; (7) reservatório de bio-óleo condensado e (8) lavador de gases.



Fonte: Dados do Grupo de Pesquisa do LC<sub>3</sub>.

#### 4.2.2 Reator de leito fixo

Na Figura 9 é apresentada a visualização tridimensional do reator de leito fixo, que foi construído a partir de uma seção circular de tubo de aço carbono A36 com fundo curvado com diâmetro de 180 mm, altura de 180 mm e espessura da parede de 1/32". O reator apresenta uma tampa do mesmo material que é fixada ao corpo do reator por meio de flanges e 8 parafusos.

Figura 9 - Reator de leito de fixo – Vista em perspectiva.



Fonte: Dados do Grupo de Pesquisa do LC<sub>3</sub>.

#### 4.2.3 Resistência Elétrica

Um sistema de aquecimento elétrico foi projetado para fornecer o calor necessário para a pirólise lenta (Figura 10).

Figura 10 - Resistência elétrica – Vista em perspectiva.



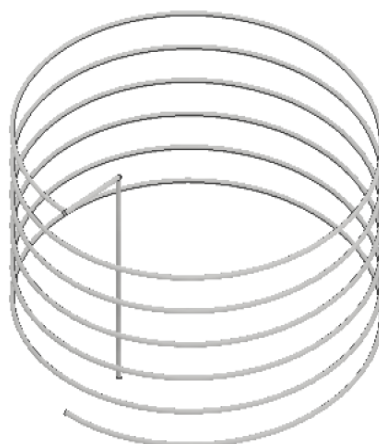
Fonte: Dados do Grupo de Pesquisa do LC<sub>3</sub>.

O sistema é composto por uma resistência elétrica do tipo coleira de 3000 W com diâmetro de 185 mm e altura de 180 mm que envolve o reator e um relê de estado sólido para tensão de 220 v corrente de 25 A com entrada de controle de 12 VDC que comanda o funcionamento da resistência, para manter a temperatura configurada.

#### 4.2.4 Sistema de injeção do gás de arraste

O sistema de injeção de gás de arraste é composto por um tubo de inox de 6 mm de diâmetro e 6 m de comprimento, calandrado em espiral instalado no exterior da resistência (Figura 11).

Figura 11 - Sistema de injeção de gás de arraste.



Fonte: Dados do Grupo de Pesquisa do LC<sub>3</sub>.

Este sistema é utilizado para promover o preaquecimento do gás de arraste ao ser injetado no reator através de um injetor montado na tampa do reator. A função primária do gás é provocar um meio inerte e a secundária é conduzir o material volátil pelos estágios seguintes do processo.

#### 4.2.5 Coletor de gases

Um tubo flexível com diâmetro de 40 mm e comprimento de 800 mm fixado na tampa do reator foi utilizado para coletar os gases gerados no processo, direcionando os vapores volatilizados para o sistema de condensação (Figura 12).

Figura 12 - Vista em perspectiva do coletor de gases.



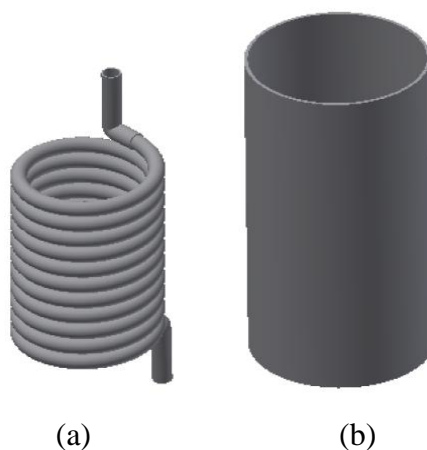
Fonte: Dados do Grupo de Pesquisa do LC<sub>3</sub>.

#### 4.2.6 Sistema de condensação

No sistema de condensação realiza-se a separação dos voláteis (não condensável) do condensável. Este último é basicamente alcatrão, caracterizado por líquido viscoso de cor castanho escuro (bio-óleo).

O condensador é constituído por um tubo de cobre de diâmetro de 18 mm, calandrado em serpentina (Figura 13a), com comprimento desenvolvido de 6,4m onde os vapores são conduzidos ao longo sua extensão. Essa espiral está montada dentro de uma cuba com diâmetro 200 mm e 400 mm de comprimento (Figura 13b), onde é colocada uma mistura de água/gelo que serve como fluido frio para troca de calor.

Figura 13 - Sistema de condensação: (a) serpentina e (b) cuba.



Fonte: Dados do Grupo de Pesquisa do LC<sub>3</sub>.

#### 4.2.7 Reservatório de bio-óleo condensado e lavador de gases

O reservatório para a coleta de bio-óleo produzido no processo mostrado na Figura 14 é um recipiente de vidro com saída lateral. Esse reservatório é conectado a outro recipiente idêntico preenchido com água, cujo objetivo é fazer a lavagem dos gases da fração não condensável (gás pirolítico) que sai do condensador. A conexão é realizada através de uma mangueira que é instalada na saída lateral do reservatório de bio-óleo condensado e é inserida na entrada superior do lavador de gases até estar com sua extremidade imersa na água, lavando os gases antes de sua utilização ou descarte.

Figura 14 - Reservatório de bio-óleo condensado (a), Lavador de gases (b).



Fonte: Dados do Grupo de Pesquisa do LC<sub>3</sub>.

#### 4.3 CONSTRUÇÃO DA BANCADA EXPERIMENTAL

A partir do projeto conceitual foram construídas todas as partes que compõem a bancada experimental para a pirólise lenta. Na Figura 15 é apresentada a imagem do local onde está montada a bancada.

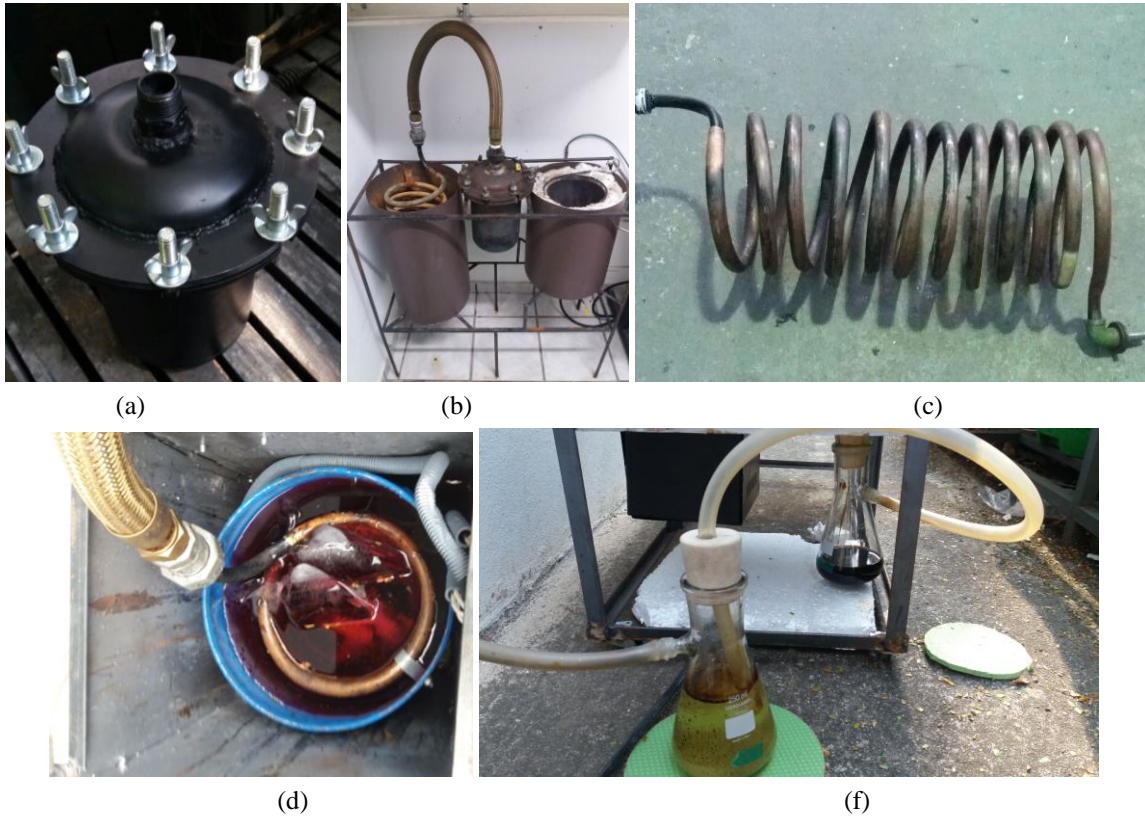
Figura 15 – Bancada experimental construída para o desenvolvimento dos ensaios e pirólise lenta.



Fonte: Autoria Própria.

Detalhes dos componentes da bancada experimental são apresentados na Figura 16, sendo apresentados, principalmente, o reator de leito fixo e sistema de condensação.

Figura 16 – Detalhes da construção e montagem da bancada experimental: (a) corpo do reator; (b) montagem do sistema; (c) serpentina e (d) montagem da serpentina na cuba do sistema de condensação; (e) detalhe dos recipientes utilizados na coleta do bio-óleo e lavagem do gás pirolítico.



Fonte: Autoria Própria.

#### 4.4 INSTRUMENTAÇÃO E CONTROLE

Também fazem parte da bancada experimental a instrumentação de controle de monitoramento dos parâmetros do processo da pirólise. Utilizam-se termopares tipo K para as medições de temperatura (Figura 17a), controlador programável para o controle de temperatura e tempo (Figura 17b) e controlador vazão do gás de arraste (Figura 17c).

Figura 17 - Termopar tipo K (a), Controlador programável (b), Controlador de vazão (c).

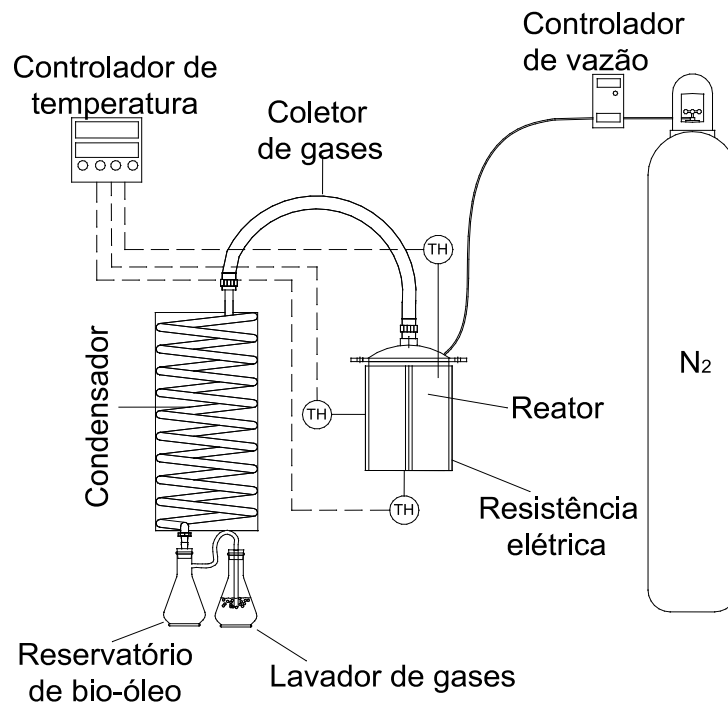


Fonte: Autoria Própria.

#### 4.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O esquemático da bancada experimental construída para os testes é apresentado na Figura 18.

Figura 18 - Esquema do reator de pirólise lenta projetado e construído para o desenvolvimento desta pesquisa.



Fonte: Autoria Própria.



Em cada ensaio de pirólise lenta, a casca de arroz é colocada no interior do reator, o qual está envolvido por uma resistência elétrica fornecendo calor em uma taxa de aquecimento definida no planejamento experimental. São medidas as temperaturas interna e externa do reator, sendo que a temperatura da resistência é monitorada e controlada por um controlador de temperatura. A temperatura considerada do processo, refere-se à temperatura medida na resistência. A partir de um cilindro, injeta-se  $N_2$  no reator para obter uma atmosfera inerte, sendo a sua vazão controlada por um medidor/controlador de fluxo mássico instalado na linha de injeção do gás de arraste.

No início do processo de pirólise, há uma liberação de material volátil. Por meio do gás de arraste, esse, é então, conduzido até o condensador, onde a mistura  $N_2$  e voláteis são resfriados no trocador de calor tipo espiral que fica mergulhada em água na temperatura ambiente. A porção condensável desses gases é convertida em bio-óleo, coletado no reservatório de óleo, enquanto os gases não condensáveis e o gás de arraste são borbulhados em um lavador de gases, que são descartados após cada ensaio. O excesso das emissões é direcionado ao sistema de exaustão localizado em cima da bancada.

#### **4.5.1 Planejamento Experimental**

O planejamento experimental tem por objetivo obter a maior conversão de biochar, maior concentração de carbono fixo, e maior aumento no poder calorífico superior em relação a matéria-prima.

Com base na literatura (HERNANDEZ-MENA; PÉCORA; BERBALDO, 2014; YUSUP et al., 2016) e ensaios preliminares executados no reator de laboratório foi possível projetar o reator bancada para a pirólise lenta da casca de arroz. Foi, então, construído o reator de bancada e executados ensaios preliminares para avaliar as limitações do sistema.

A partir dos dados levantados na literatura e ensaios preliminares foi possível propor os valores de fatores para cada nível do planejamento experimental. Na Tabela 5 apresentam-se os fatores no estudo do processo de pirólise lenta da casca de arroz, sendo considerados a taxa de aquecimento ( $\beta$ ), temperatura de reação (T), Tempo de residência (t) e massa de biomassa (M) e seus respectivos níveis onde os valores 1, 2 e 3 da matriz referem-se aos níveis baixo, médio e alto respectivamente. Os ensaios foram realizados em duplicata.

Tabela 5 - Fatores e seus respectivos níveis.

Fatores	Níveis		
	Baixo (1)	Médio (2)	Alto (3)
A - Taxa de aquecimento - $\beta$ ( °C/min )	5	10	20
B - Temperatura de reação - T (°C)	300	400	500
C - Tempo de residência - t (s)	3600	5400	7200
D – Massa de biomassa - $M_b$ (g)	125	250	500

Fonte: Autoria Própria.

Na Tabela 6 é apresentada a matriz de planejamento experimental considerando arranjo ortogonal L9.

Tabela 6 - Arranjo ortogonal L9 utilizado para definir os ensaios de pirólise.

Teste	Fatores Numéricos			
	$\beta$ (°C/min)	T (°C)	t (s) <sup>1</sup>	$M_b$ (g)
1	5	300	3600	125
2	5	400	5400	250
3	5	500	7200	500
4	10	300	7200	250
5	10	400	3600	500
6	10	500	5400	125
7	20	300	5400	500
8	20	400	7200	125
9	20	500	3600	250

Nota: <sup>(1)</sup> o tempo de residência (t) é considerado após a temperatura de processo (T) ser atingida.

Fonte: Autoria Própria.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 AVALIAÇÃO DA CASCA DE ARROZ *IN NATURA*

#### 5.1.1 Caracterização físico-química

A caracterização físico-química da biomassa, engloba as análises típicas para caracterizar um material como combustível, tais como a análise imediata, análise elementar e determinação do poder calorífico. Estas análises foram executadas em duplicatas, sendo obtidos os valores médios.

Os resultados da caracterização da casca de arroz *in natura*, para uso como biocombustível, são apresentados Tabela 7. Pode-se observar a casca de arroz utilizada neste trabalho apresenta valores similares a outros autores consultados na literatura, tais como dados apresentados na Tabela 1.

Tabela 7 - Propriedades físico-química da casca de arroz *in natura*. Valores médios obtidos a partir de dados em duplicata.

Análise	Valores Obtidos (% massa)
<i>Análise Imediata</i>	
Umidade	8,50
Material volátil	63,78
Carbono fixo	14,73
Cinzas	12,99
<i>Análise elementar</i>	
Carbono	31,39
Hidrogênio (base seca)	3,39
Nitrogênio	0,35
Oxigênio (base seca)	43,39*
PCS (MJ/kg)	15,77

Nota: \*Obtido por diferença:  $[100 - (\% C+H+N) - \%Umidade - \%Cinzas]$ .

Fonte: Autoria Própria.

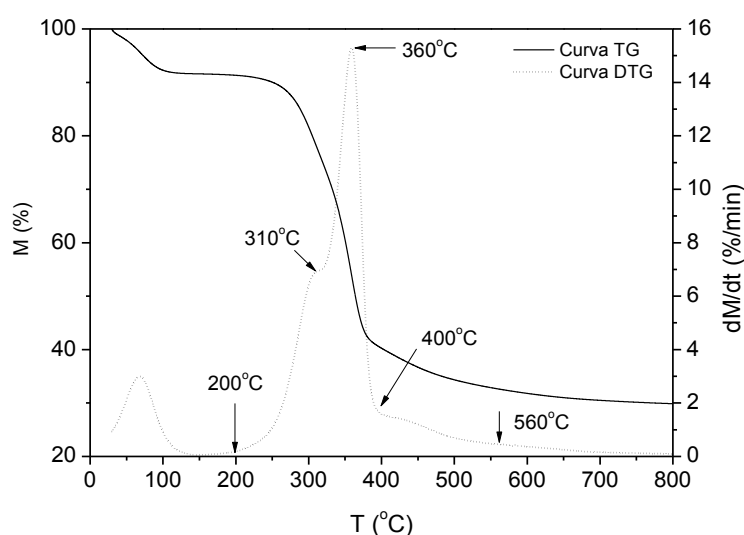
### 5.1.2 Estudo da decomposição térmica

O estudo da decomposição térmica da casca de arroz *in natura* foi avaliado por meio das curvas TG/DTG, obtidas em analisador termogravimétrico, nas quais é possível determinar as temperaturas de decomposição dos principais componentes da biomassa estudada, como hemicelulose, celulose e lignina. Este ensaio é importante para avaliar o comportamento de um combustível em condições de queima, sendo possível prever o comportamento do mesmo em condições reais.

Os eventos da decomposição de materiais lignocelulósicos foram bem discutidos na literatura por diversos autores (AIMAN; STUBINGTON, 1993; BYRNE; NAGLE, 1991; GUIMARÃES et al., 2009; MORTARI, 2013; MORTARI et al., 2010; OUENSANGA; PICARD, 1988). O teor de voláteis da biomassa é atribuído à decomposição da hemicelulose e celulose e o teor de carbono fixo é atribuído à decomposição da lignina.

Na Figura 19 apresenta-se uma das curvas TG/DTG obtida, simulando uma condição de pirólise. A análise foi realizada em duplicada usando uma massa de  $10 \pm 0,5$  mg, granulometria de  $231 \mu\text{m}$ , razão de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  e uma atmosfera inerte de nitrogênio.

Figura 19 – Curvas TG/DTG da casca de arroz.



Fonte: Autoria Própria.

Da Figura 19, observa-se nas curvas TG/DTG diferentes eventos, sendo que o primeiro se refere ao conteúdo de umidade (até  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ), seguido pelo evento onde a decomposição da hemicelulose é dominante (após  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ). A decomposição da hemicelulose chega à máxima

taxa em torno de 310 °C e após esta temperatura a decomposição da celulose domina a reação, ocorrendo a decomposição simultânea da hemicelulose e celulose, caracterizado por um ombro na curva DTG. A decomposição da celulose atinge a taxa máxima de decomposição em torno dos 360 °C e observa-se novamente mudança na inclinação da curva em torno de 400 °C, sendo que nessa temperatura a lignina passa a dominar a reação. É possível, assim, verificar que a casca de arroz *in natura* inicia sua decomposição a partir de 200 °C e finaliza em aproximadamente 560 °C. Os teores de material volátil e biochar foram de 62,2 % e 29,3 %, respectivamente, sendo que a formação do biochar foi em torno de 15,9% de carbono fixo e 13,46% cinzas.

## 5.2 ENSAIOS DE PIRÓLISE LENTA DA BIOMASSA

### 5.2.1 Produtos obtidos nos ensaios de pirólise

Após o projeto e construção do reator de leito fixo em escala de bancada, foi possível executar os ensaios para diferentes condições de pirólise, obtendo-se os produtos a partir da casca de arroz. Na Figura 20 são apresentados o bio-óleo e biochar obtidos em um dos ensaios, sendo apresentado também uma ampliação de uma casca de arroz após o processo.

Figura 20 - Produtos da pirólise lenta da casca de arroz: (a) bio-óleo e (b) biochar (c) vista microscópica do biochar



Fonte: Autoria Própria.

### 5.2.2 Rendimentos dos produtos obtidos na pirólise lenta

Na Tabela 8 são apresentadas as variáveis respostas, que se referem aos rendimentos dos produtos obtidos na pirólise lenta, para cada um dos testes definidos no planejamento experimental. De forma a avaliar a eficiência do processo, fez-se a determinação dos voláteis contidos nas amostras de biochar.

Tabela 8 – Respostas obtidas no Arranjo ortogonal L9: Rendimento dos produtos obtidos nos testes de pirólise lenta. Valores médios calculados a partir de testes em duplicada.

Teste	Variáveis Resposta (% massa)			
	Voláteis <sup>1</sup>	Material devolatilizado <sup>1</sup>	Bio-óleo	Gás pirolítico <sup>2</sup>
1	32,05	35,86	28,70	3,39
2	8,66	33,73	32,14	25,48
3	3,73	35,14	36,82	24,32
4	36,07	34,96	15,82	13,14
5	12,84	37,51	39,84	9,81
6	6,00	34,74	38,20	21,05
7	33,23	37,71	6,03	23,03
8	8,77	36,16	34,94	20,14
9	3,96	34,85	39,80	21,39

Notas: <sup>(1)</sup> o biochar obtido em cada teste refere-se à soma dos voláteis e material devolatilizado; <sup>(2)</sup> o gás pirolítico foi obtido por diferença no balanço de massa da casca de arroz, equação (1).

Fonte: Autoria Própria.

Verifica-se na Tabela 8, que em todos os testes os materiais sólidos coletados no reator apresentaram uma fração de material volátil. Isso evidencia que em qualquer condição de pirólise haverá a presença desses componentes sendo necessário identificar seu teor para determinar as quantidades de biochar presente no sólido. Foi, então, necessário proceder os ensaios termogravimétricos e, a partir das curvas TG/DTG, foi os voláteis contidos no sólido.

Nota-se que a condição de maior rendimento de biochar foi obtida no teste 7, seguido pelo teste 5, os quais apresentaram conversões de 37,71% e 37,51 %, respectivamente. Observa-se que o teste 7, apesar de maior rendimento de biochar, apresentou grande quantidade de voláteis (33,23%). Comparado ao teste 8, observa-se que o rendimento foi próximo (1,6% menor), no qual apresentou somente 8,77% de voláteis

Além disso, observa-se que no teste 8 foi utilizada menor massa de casca de arroz, comparado ao teste 7. A partir dessas considerações, o teste 8 pode ser considerado bom, bem como o teste 3, que apresentou a menor quantidade de voláteis. Entretanto, como desvantagem, nota-se que nos testes 3 e 8 são requeridos maior energia para a obtenção do biochar, devido à maior temperatura de processo e maior tempo de residência.

De modo geral, observa-se que os testes que foram realizados com temperatura maiores apresentaram um biochar com menor teor de material volátil evidenciando a relevância da temperatura de reação na ocorrência desses componentes.

Referente obtenção de bio-óleo, os testes 5 e 9 apresentaram os melhores resultados com 39,84% e 39,80%. O menor rendimento de bio-óleo foi dado pelo teste 6 com 6,03% os demais testes variaram entre e 15,82% e 38,20%.

### **5.2.3 Caracterização físico-química**

A caracterização físico-química foi feita somente para o biochar, uma vez que na pirólise lenta se prioriza a obtenção deste produto.

Na Tabela 9 são apresentados os resultados da análise imediata para o biochar obtido em cada teste, determinado de acordo com a metodologia proposta por Karatepe; Sadriye (1993). Como comentado no item 5.2.2, o biochar sempre vai apresentar material volátil na sua composição. A quantidade de material volátil está associada às condições experimentais da pirólise. Quando a pirólise é realizada em condições de baixa temperatura (testes 1, 4 e 7) é observado maior concentração de material volátil e menor concentração de carbono fixo. As condições com a maior temperatura (testes 3,6 e 9) tiveram o biochar com o menor teor de material volátil e os maiores teores de carbono fixo. Os testes 2, 4 e 6, que foram executados em temperatura intermediária, mostram a tendência do aumento da concentração de carbono fixo e conseqüentemente a diminuição da presença de material volátil.

No trabalho de Kan, Strezov e Evans, (2016), foi verificado que a taxa de aquecimento e a temperatura são as condições de processo mais estudadas. Eles afirmam que elevadas taxas de aquecimento levam a maiores rendimentos de bio-óleo, enquanto baixas taxas de aquecimento levam a maiores rendimentos de biochar, sendo que a temperatura de processo que maximizam a produção de bio-óleo e biochar está na faixa de 400-550°C.

Tabela 9 - Respostas obtidas no Arranjo ortogonal L9:Análise imediata e poder calorífico das amostras de biochar. Valores médios calculados a partir de testes em duplicada.

Teste	Análise imediata				PCS (MJ/kg)
	Umidade (%)	Material Volátil (%)	Carbono fixo (%)	Cinzas (%)	
1	1,52	45,49	30,81	22,19	19,6
2	3,92	16,54	48,60	30,94	21,0
3	2,16	7,44	60,10	30,30	22,0
4	4,18	46,67	31,87	17,29	18,3
5	3,24	22,18	45,89	28,70	21,5
6	2,35	12,38	53,81	31,46	23,4
7	3,59	43,10	30,64	22,67	17,6
8	2,52	16,97	49,49	31,02	21,1
9	1,61	8,58	57,43	32,38	22,6

Fonte: Aatoria Própria.

A determinação do PCS do biochar foi obtida com a finalidade de avaliar as potencialidades de utilização como um combustível para geração de calor. Verifica-se que, exceto pelos testes 4 e 8, as demais amostras possuem PCS superior ao valor de um carvão energético brasileiro (19,5 MJ/kg) (Ávila et al. 2017), mostrando que podem ser utilizados como combustíveis.

De acordo com Souza et al., (2012), o PCS representa a maior quantidade de energia que pode ser obtida pela combustão de um combustível. Assim, essa característica é a mais importante quando se verifica o potencial de uma biomassa para a geração de energia. Cruz (2012) verificou uma relação direta, primeiramente, entre os valores de PCS e de carbono fixo contido na composição da biomassa, seguida pela quantidade de hidrogênio e por último pelo percentual de oxigênio.

Deve-se destacar que os resultados experimentais de PCS do biochar da casca de arroz são afetados pelos teores de cinza e de material volátil ainda presente na sua composição. Observa-se que os maiores valores de PCS e carbono fixo referem-se aos testes 6 e 3, respectivamente. Os testes 6 e 9 apresentaram valores de PCS superiores ao teste 3, mesmo com menores valores de carbono fixo.

Nestes casos, é possível, que o teor de material volátil tenha melhorado a condição de combustão do biochar, aumento o PCS. Nota-se, entretanto, que o teor de matérias voláteis



nos testes 2 e 8 fez com que diminuísse o valor do PCS. Assim, os resultados indicam que o teor de voláteis ajuda na combustão até uma determinada quantidade e, possivelmente, a partir de determinado valor, o teor de voláteis dificulta o contato do oxigênio com o carbono fixo, o que dificulta a combustão, levando à diminuição do valor do PCS.

Na Tabela 10 são apresentados os resultados da análise elementar das amostras de biochar obtidas em cada teste.

Tabela 10 - Respostas obtidas no Arranjo ortogonal L9: Análise Elementar (%massa – base seca) das amostras de biochar. Valores médios calculados a partir de testes em duplicada.

Teste	Análise Elementar			
	C	N	H	O*
1	31,39	0,35	3,39	43,40
2	47,15	4,69	4,52	19,94
3	54,33	2,50	2,06	6,26
4	57,35	1,72	1,48	6,99
5	46,16	4,97	4,51	22,90
6	52,13	3,03	2,67	10,24
7	58,41	2,01	1,75	4,02
8	46,14	4,23	3,83	19,54
9	54,56	2,53	2,25	7,13

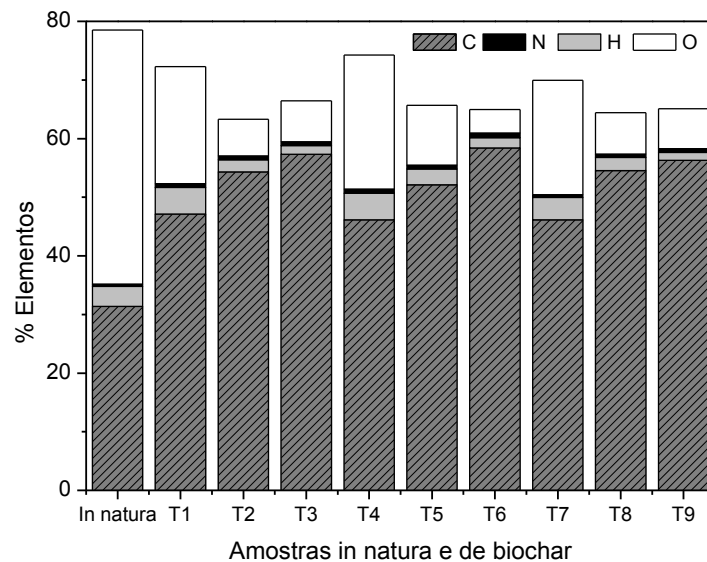
Nota: \*Obtido por diferença:  $[100 - (\% C+H+N) - \% \text{Umidade} - \% \text{Cinzas}]$ .

Fonte: Autoria Própria.

Nota-se que a temperatura da pirólise influencia, de forma considerável, na composição elementar do biochar. Observa-se que teor de carbono nos testes 4 e 5 aumentou proporcionalmente de 46,5% para 57,3% com o aumento da temperatura de 300°C para 500°C, respectivamente. Para estes mesmos testes, nota-se também que os percentuais de N, H e O diminuíram com o aumento da temperatura, sendo a diminuição muito mais significativa para o oxigênio. Resultados similares foram observados por outros autores Higashikawa et al. (2016); Ye,L (2016), Dunnigan (2017). Ressalta-se, entretanto, que nos testes 4 e 5 não foi somente a temperatura que variou, sendo necessária a avaliação estatística para verificar a interação entre os fatores.

Para melhor visualizar a variação do percentual de cada elemento determinado nas amostras in natura e de biochar, apresenta-se os resultados da análise elementar na Figura 21

Figura 21 - Análise elementar das amostras in natura e biochar. Valores médios calculados a partir de testes em duplicada.



Fonte: Autoria Própria.

De forma geral, é possível prever que os maiores PCS referem-se aos testes 3 e 6, devido à maior quantidade de carbono. Considerando o biochar obtido, observa-se também que os maiores teores de oxigênio foram encontrados nas amostras dos testes 1, 4 e 7, o que pode contribuir para uma melhor combustão.

#### 5.2.4 Análise dos efeitos dos fatores sobre as variáveis respostas

A partir dos resultados obtidos para todos os ensaios, fez-se a análise dos efeitos dos fatores sobre a média, equação (4), e sobre o sinal/ruído (S/N), equação (5), das variáveis respostas. Os resultados são apresentados na Tabela 11. Ressalta-se que foram obtidas outras variáveis respostas, porém, na análise dos efeitos, serão consideradas somente as respostas mais relevantes para avaliar o potencial do biochar para uso energético.

Tabela 11 - Efeitos dos fatores sobre a média e sobre o sinal/ruído das variáveis respostas.

Fatores	M <sub>j,k</sub> /Eq.(4)			S/N <sub>j,k</sub> /Eq. (5)		
	Biochar (%massa)	Carbono Fixo (% massa)	PCS (MJ/kg)	Biochar (%massa)	Carbono Fixo (% massa)	PCS (MJ/kg)
A1	34,91	46,50	20,87	30,83	32,99	86,38
A2	35,74	43,86	21,07	31,03	32,57	86,40
A3	36,24	45,85	20,43	31,17	32,89	86,30
B1	36,18	31,11	18,50	31,12	29,74	85,33
B2	35,80	47,99	21,20	31,06	33,60	86,52
B3	34,91	57,11	22,67	30,86	35,11	87,07
C1	35,59	44,71	21,23	31,01	32,73	86,56
C2	34,51	44,35	20,67	30,73	32,92	86,24
C3	36,79	47,15	20,47	31,30	32,80	86,11
D1	36,07	44,70	21,37	31,13	32,71	86,50
D2	35,40	45,97	20,63	30,95	32,62	86,22
D3	35,42	45,54	20,37	30,96	33,12	86,19
Média	35,63	45,40	20,79	31,01	32,82	86,30

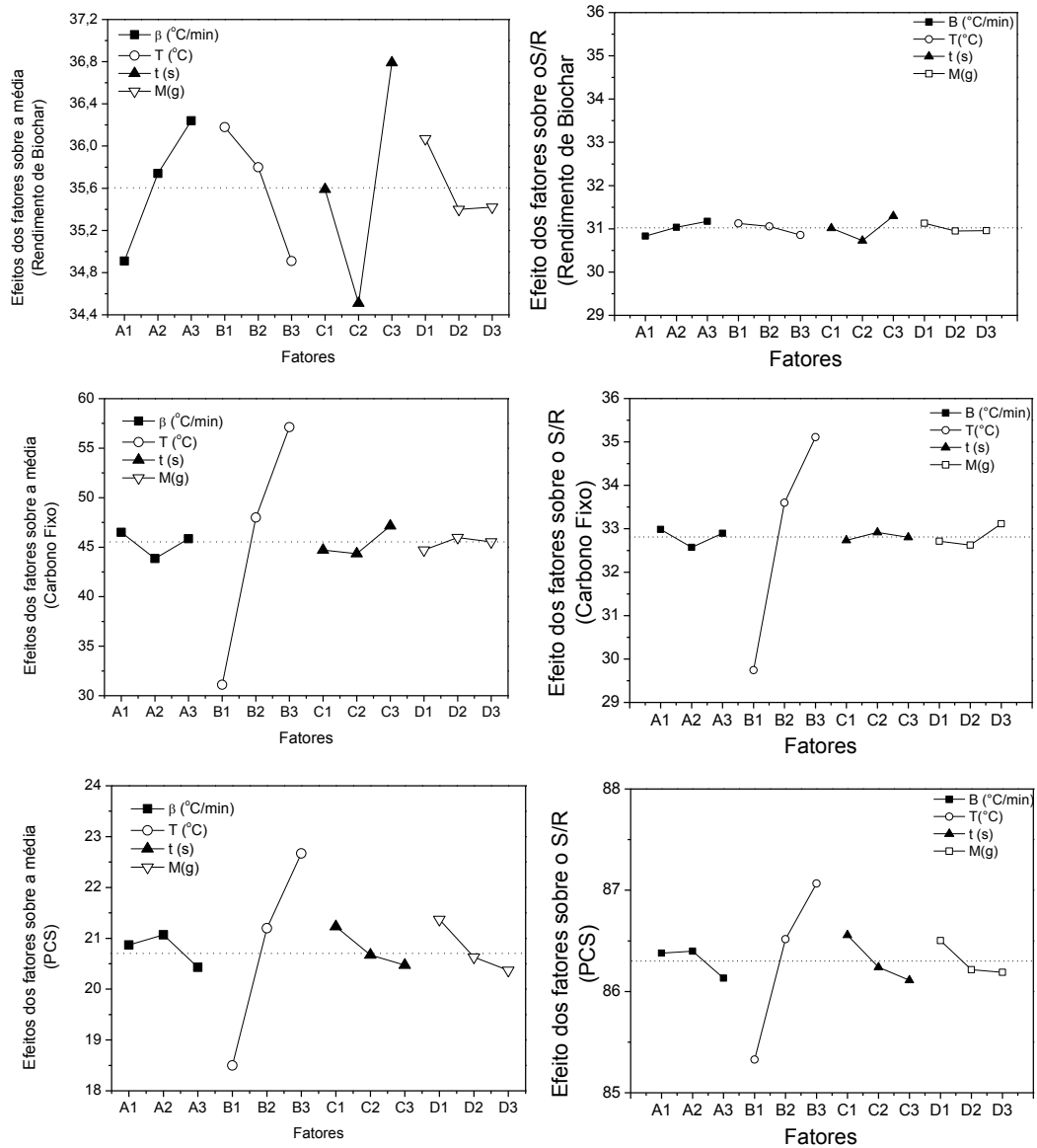
Fonte: Autoria Própria.

Para melhor análise os dados apresentados na Tabela 11, fez-se a representação gráfica de todos os efeitos dos fatores sobre a média e sobre o sinal/ruído das variáveis respostas, como apresentado na Figura 22, sendo que a média global, calculada pela média dos valores de todos os testes, está representada pela linha tracejada.

A partir da Figura 22 é possível observar os fatores (A, B, C e D) combinados com os níveis (1, 2, 3) definidos na Tabela 5. Os resultados que apresentam a maior significância são aqueles nos quais suas médias são superiores ao valor da média global (linha tracejada), pois são considerados como melhores resultados os maiores valores de maiores, (maior é melhor).

Na avaliação da razão S/N, verifica-se que não houve interferência significativa nos parâmetros estudados para condição de “menor melhor”, uma vez que para todos os fatores os parâmetros estão abaixo da linha média

Figura 22 - Efeitos dos fatores sobre a média e sobre o sinal/ruído das variáveis respostas.



Fonte: Autoria Própria.

Na Tabela 12 são apresentadas as melhores condições de ajuste para todas as respostas avaliadas, sendo que os valores mais distantes da média global são os de maior relevância. Nota-se que as condições para melhor ajuste não foram previstas na matriz definida no arranjo ortogonal L9.

Tabela 12 - Condição de melhor ajuste para as respostas avaliadas.

Respostas (Y)	Fatores			
	A $\beta$ (°C/min)	B T (°C)	C t (s)	D M (g)
Rendimento de Biochar	20	300	3600	500
Carbono Fixo	5	500	5400	250
PCS	10	500	3600	125

Fonte: Autoria Própria.

### 5.2.5 Análise de Variância (ANOVA)

A metodologia para avaliar as fontes de variação pode ser encontrada em literatura específicas da área de estatística, sendo, SQF a soma quadrática dos fatores, gl: o grau de liberdade, SMQ a soma média quadrática e F refere-se ao Teste F.

Pelos resultados obtidos na ANOVA é possível avaliar qual o fator da matriz experimental é o de maior significância. O valor de F determina o nível de significância do parâmetro do experimento. O valor F é tabelado e está sendo considerado 5%, sendo o nível de significância do valor  $F_{0,05}$ . Portanto para condição de “maior é melhor” o valor de F deve ser superior a 19 ( $F_{\text{critico}}$ ) para indicar a relevância do parâmetro.

Para este estudo também é necessário avaliar a interferência de fatores não controlados no experimento, determinada pela razão sinal/ruído (S/N). A análise da razão S/N avalia o efeito do parâmetro estudado, nesse caso a interferência externa ou não controlada, em cada um dos parâmetros estudados. O objetivo é ter o menor ruído possível e, assim, a premissa torna-se “menor melhor” e os valores objetivos são os abaixo da media global.

A partir da Tabela 13 até Tabela 15 apresentam-se os resultados da ANOVA para as médias e razão sinal/ruído do rendimento, carbono fixo.

Tabela 13 - ANOVA das médias e S/N para a rentabilidade de biochar.

Fonte de variação	Médias				S/N			
	SOMA	gl	SQM	F	SOMA	gl	SQM	F
STQ	13,88				0,84			
SQ $\beta$	2,71	2,00	1,35	3,06	0,17	2,00	0,087	1,43
SQT	2,52	2,00	1,26	2,85	0,12	2,00	0,058	0,96
SQt	0,89	2,00	0,44	1,00	0,49	2,00	0,244	4,03
SQM	7,76	2,00	3,88	8,76	0,06	2,00	0,030	0,50
SQ ( $\beta$ +T+t+M)	13,88				0,84			
SQerro	0,00				0,00			

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 14 - ANOVA das médias e S/N para o carbono fixo.

Fonte de variação	Médias				S/N			
	SOMA	gl	SQM	F	SOMA	gl	SQM	F
STQ	1072,53				46,75			
SQ $\beta$	11,41	2,00	5,71	4,60	0,28	2,00	0,142	0,34
SQT	1044,68	2,00	522,34	421,10	46,00	2,00	22,99	55,52
SQt	13,96	2,00	6,98	5,63	0,05	2,00	0,027	0,06
SQM	2,48	2,00	1,24	1,00	0,41	2,00	0,207	0,50
SQ ( $\beta$ +T+t+M)	1072,53				46,75			
SQerro	0,00				0,00			

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 15 - ANOVA das médias e S/N para o PCS.

Fonte de variação	Médias				S/N			
	SOMA	gl	SQM	F	SOMA	gl	SQM	F
STQ	29,99				5,37			
SQ $\beta$	0,63	2,00	0,31	1,00	0,13	2,00	0,066	0,37
SQT	26,80	2,00	13,40	42,62	4,74	2,00	2,372	13,07
SQt	0,95	2,00	0,47	1,51	0,32	2,00	0,158	0,87
SQM	1,61	2,00	0,80	2,56	0,18	2,00	0,091	0,50
SQ ( $\beta$ +T+t+M)	29,99				5,37			
SQerro	0,00				0,00			

Fonte: Autorial Própria.

#### Y1: Rendimento de Biochar

Nota-se na Tabela 13 que para a condição de maior rendimento de biochar, o F é inferior a 19, não tendo destaque de um único parâmetro nessa condição. Entretanto, pode-se determinar a proporção de cada parâmetro calculando a razão entre sua somatória. Nesse caso o fator de maior relevância é o valor que apresenta o maior F calculado. A somatória quadrática referente ao fator M, representada por SQM é o mais significativo, seguido da taxa de aquecimento (SQ $\beta$ ). Os fatores temperatura (SQT) e tempo (SQt) são os que menores e, assim, todos estão abaixo de  $F_{\text{critico}}$ , mostrando que o processo é robusto referente aos parâmetros estudados.

Nos resultados da ANOVA do S/N apresentou valores do Teste  $F_{0,05}$  inferiores a 19, indicando que todos os parâmetros não sofreram igual interferência de parâmetros externos.

#### Y2: Carbono Fixo

Na Tabela 14 apresenta-se a ANOVA para o teor de carbono fixo, sendo observado que o fator de maior relevância para concentração de carbono no biochar é a temperatura (SQT). Os demais parâmetros apresentam influência pouco significativa para essa condição.

Os resultados obtidos na ANOVA da razão S/N indicam que para todos os fatores avaliados na média dos testes, não sofreram interferência que pudesse alterar a significância do processo determinada pelo F igual a 19.

Y3: Poder calorífico superior

Nota-se Tabela 15 que para a condição para obtenção de biochar com maior PCS, refere-se ao F superior a 19 (nível de significância 5%), sendo que o parâmetro temperatura (SQT) é o de maior relevância e a da taxa de aquecimento (SQ $\beta$ ) o de menor influência.

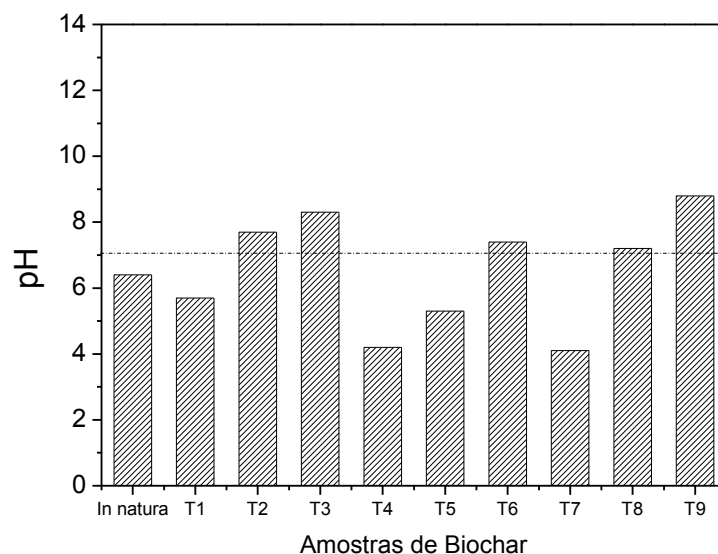
Os resultados obtidos na ANOVA para a razão S/N apresentaram valores do Teste F entre de 0,37 e 13,07 atendendo o nível de significância de 5%, para e o valor de F, inferiores a 19, indicando que todos os parâmetros não sofreram igual interferência de parâmetros externos.

### 5.3 CARACTERIZAÇÕES COMPLEMENTARES

#### 5.3.1 Potencial de hidrogênio (pH)

A análise de pH é um importante parâmetro, no caso da utilização do biochar como combustível ou como base química (aditivo agrícola), sendo aplicado como agente corretor de acidez do solo. Na Figura 23 são apresentados os valores médios de pH de cada amostra de biochar obtidos nos testes de pirólise lenta.

Figura 23 – Valores de pH do biochar obtidos nos testes de pirólise. Valores médios calculados a partir de testes em duplicada.



Fonte: Autoria Própria.



Um biochar com pH ácido usado como combustível sólido pode provocar a corrosão do queimador. No entanto, um pH básico pode provocar problemas de escória e incrustação (*slagging and fouling*) devido a sua composição mineral, pois no biochar há maiores percentuais de cinza quando comparado com a biomassa de origem. Considerando o uso de biochar como agente corretor de acidez de solo, se seu pH é básico, este possui potencial para substituir parcial ou total ao CaO (óxido de cálcio ou cal virgem – processo de calagem), o qual é usado comumente como corretor de acidez de solo (DOOLEY, 2015). A neutralização da acidez faz com que o solo proporcione condições mais favoráveis a proliferação de micro-organismos essenciais para a fertilização do solo (CHA et al., 2016).

As amostras de biochar com menor teor de voláteis apresentaram pH básico, enquanto o biochar com um alto teor voláteis tendem a ter pH ácido. Isso ocorre porque os voláteis, que são condensáveis, formam os bio-óleos que são caracterizado por valores de pH ácido, em torno de 3, devido à presença de ácidos carboxílicos (KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

Das amostras de biochar, os testes 4 e 7 apresentam valores de pH mais ácidos (em torno de 4), os testes 1 e 5 registraram valores de pH ainda ácido (em torno de 5) e as demais amostras apresentaram pH básico (superior a 7) sendo que o teste 9 apresentou pH de 8,8. Pode-se especular que o pH básico é devido à composição alcalina do teor de cinza e pode ser evidenciado devido ao aumento da concentração de cinzas. Os resultados obtidos estão em conformidade ao apresentado por Kan; Strezov; Evans,(2016).

### **5.3.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

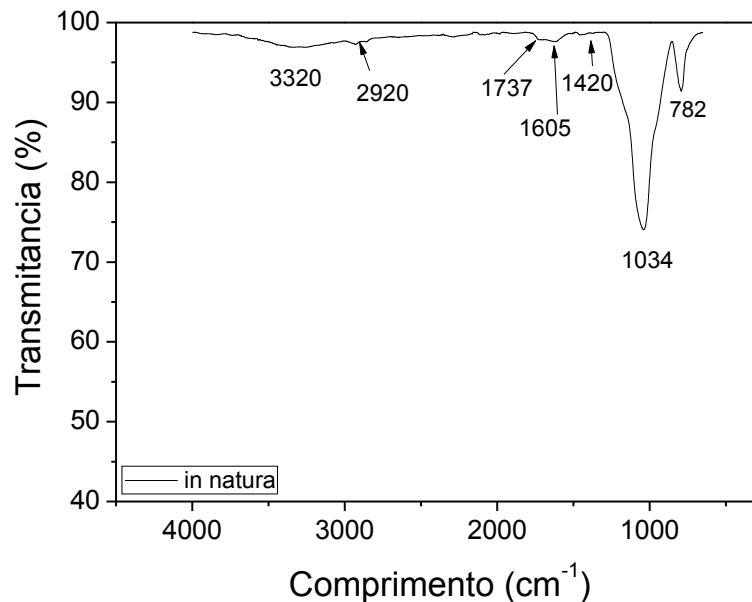
A análise de FTIR tem por objetivo complementar a análise de resultados do processo estudado mediante a identificação de substâncias orgânicas no biochar. Por meio dessa análise foi possível identificar as ligações químicas da casca de arroz e das amostras de biochar.

Na Figura 24 e Figura 25 apresentam-se os espectros FTIR das amostras de casca de arroz *in natura* e biochar. As respostas da matriz L9 de Taguchi, denominadas de Y1 a Y9 referem-se aos resultados dos testes 1 a 9, respectivamente.

Nota-se que em todos os espectros FTIR são observados a presença de duas bandas em comum. Essas bandas em comum são mais evidentes e apresentam variações em suas faixas de comprimento, entre  $1031\text{cm}^{-1}$  a  $1066\text{cm}^{-1}$  e entre  $780\text{cm}^{-1}$  a  $802\text{cm}^{-1}$  sendo ambas atribuídas à presença de estruturas Si-O-Si, cuja estruturas apresentam vibrações de estiramento e curvatura. Isto está relacionado com a composição mineral (sílica) presente na casca de arroz

e permanecendo nas amostras de biochar obtidas.

Figura 24 – Resultado da análise de FTIR obtida para a casca de arroz *in natura*.



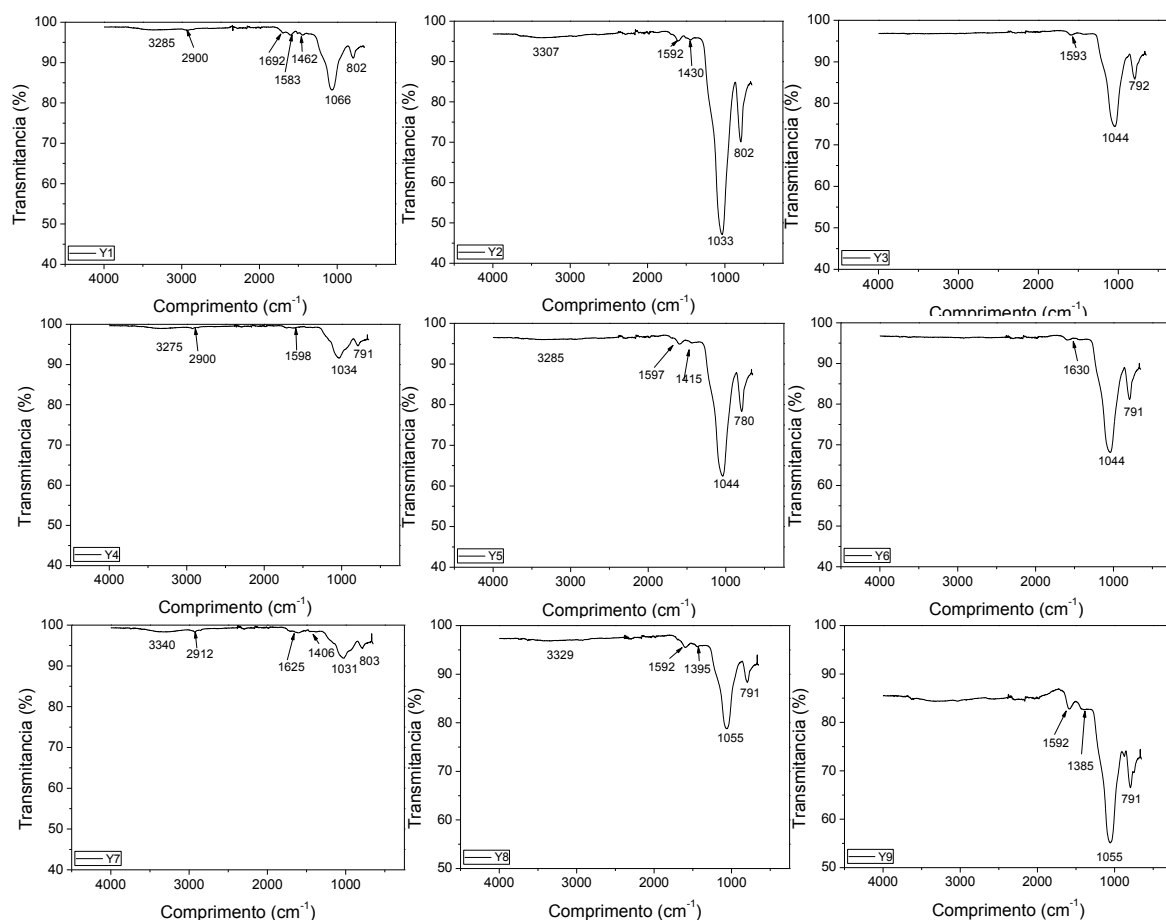
Fonte: Autoria Própria.

As bandas menos evidentes, referente à amostra *in natura* e às respostas Y 1, 2, 4, 5, 7 e 8, observadas na faixa entre  $2750\text{ cm}^{-1}$  e  $3750\text{ cm}^{-1}$ , com valores entre  $3320\text{ cm}^{-1}$  e  $3285\text{ cm}^{-1}$ , podendo ser atribuídos às ligações O-H da água adsorvida. Além disso, é possível observar que para as respostas Y 3, 6 e 9 não foram observadas estas bandas referente à ligação O-H. Os percentuais do teor de umidade (Tabela 9) confirmam a presença de água nessas amostras.

As demais bandas podem ser atribuídas a celulose e hemicelulose sendo  $2900\text{ cm}^{-1}$  à  $2920\text{ cm}^{-1}$  atribuídos ao grupo funcional das hidroxilaminas. As bandas de  $3307\text{ cm}^{-1}$  à  $3285\text{ cm}^{-1}$  e  $1385\text{ cm}^{-1}$  à  $1630\text{ cm}^{-1}$  atribuídos ao grupo funcional dos alcoóis e  $961\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao grupo funcional das amidas.

Nota-se pela análise imediata (Tabela 9) que todas as amostras de biochar apresentam um determinado teor de voláteis. Esses são formados, quase que em sua totalidade, de celulose e hemicelulose. Assim, percebe-se a associação da variação dos percentuais de voláteis nas amostras com a presença de bandas atribuídas aos grupos funcionais dos alcoóis e amidas.

Figura 25 – Resultado da análise de FTIR obtida para as amostras de biochar obtidas a partir da pirólise lenta da casca de arroz *in natura*.



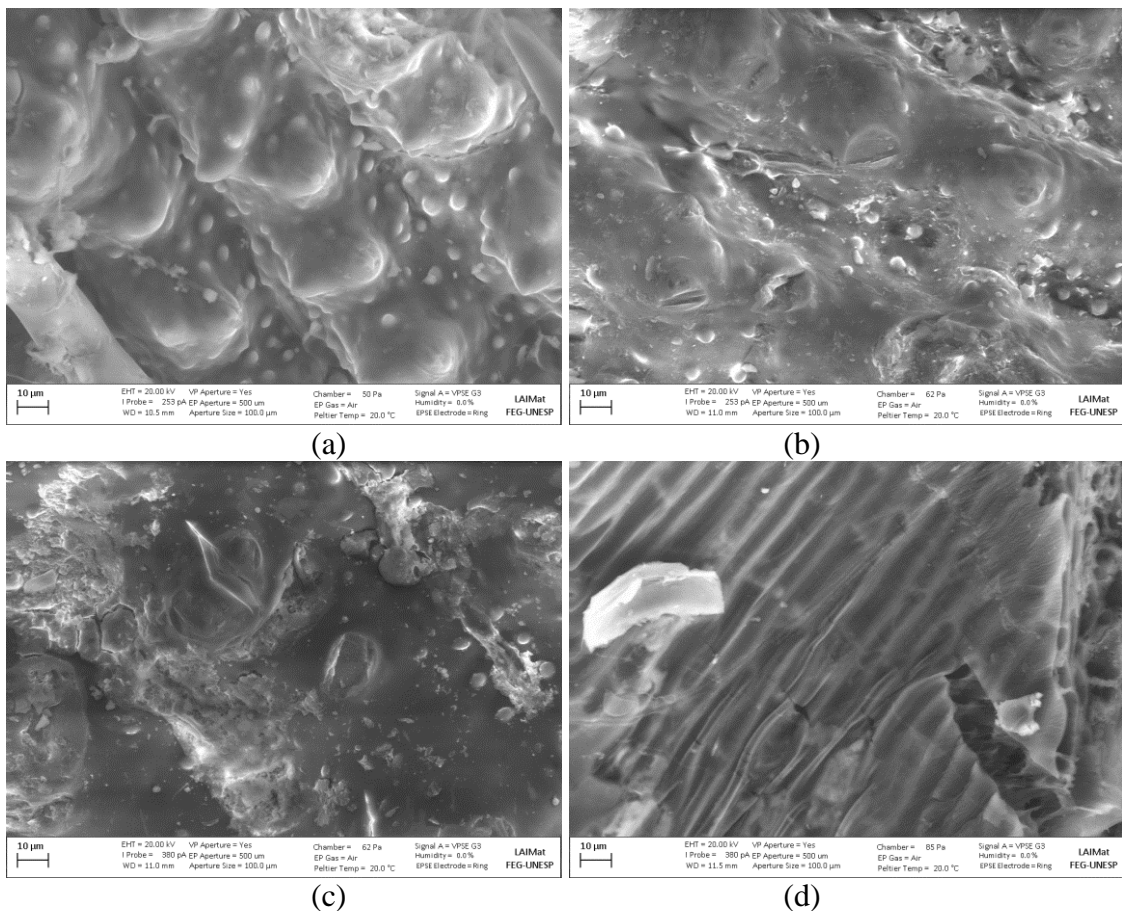
Fonte: Autoria Própria.

Os espectros das amostras de biochar mostram uma diminuição dos grupos hidroxilados, sendo atribuída à desidratação na biomassa como aumento da temperatura de pirólise. Nota-se também que nas respostas Y 3, 6 e 9 ocorreu a redução na quantidade de bandas aparentes, sendo concentrada apenas na faixa entre  $1385\text{cm}^{-1}$  e  $1630\text{cm}^{-1}$ , onde se concentram as ligações referentes a sílica e a lignina. Isso mostra que nessas amostras de biochar houve a extração maior dos elementos dos demais grupos funcionais devido ao aumento da temperatura. As modificações na estrutura de biochar começam, a partir da temperatura de decomposição da casca de arroz ( $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) até a temperatura de pirólise, em que se inicia a decomposição térmica da hemicelulose, sendo que as modificações aumentam com o aumento da temperatura. Resultados similares foram observados nos trabalhos de Batteggazzore et al., (2014), Claoston et al., (2014) e Abrishamkesh et al., (2015).

### 5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens obtidas pelo MEV são apresentadas na Figura 26, sendo obtidas imagens da casca de arroz *in natura* e biochar obtidos em processo de pirólise lenta em diferentes temperaturas. As partir destas imagens é possível verificar as diferenças morfológicas entre o material *in natura* e após processo de pirólise.

Figura 26 – Imagens MEV obtidas para amostras da casca de arroz (a) *in natura* e após processo de pirólise a (b) 300 °C – teste 1, (c) 400 °C – teste 2 e (d) 500 °C – teste 3.



Fonte: Autoria Própria.

Na imagem da casca de arroz *in natura*, Figura 26a, observa-se picos e formas globulares distribuídas ao longo da superfície que é densa, sem a existência de falhas superficiais aparentes, como observado por outro autor (SUZANA, 2016).

Verificou-se que as amostras obtidas em testes com mesma temperatura não apresentaram mudanças na estrutura morfológica superficial, mesmo variando outros fatores. Assim, são apresentadas somente as imagens MEV dos testes 1, 2 e 3 que foram obtidos nas temperaturas de 300, 400 e 500 °C, respectivamente.

Nota-se que a superfície da amostra referente ao teste a 300 °C (Figura 26b), comparada à amostra *in natura*, apresentam picos menores e as formas globulares estão mais dispersas e irregulares, sendo possível verificar a formação de aberturas na estrutura devido, possivelmente, à remoção dos componentes do material lignocelulósico e elementos voláteis, sendo verificado, pela análise imediata, que as amostras a 300 °C possuem alto teor de material volátil. Resultados similares foram apresentados por outros autores (CHEN; PENG; BI, 2015; LIU; HAN, 2015).

No caso da amostra de biochar obtido a 400 °C, Figura 26c, a superfície não apresenta a existência dos picos originais e as estruturas globulares são mais raras, sendo observado o aumento no tamanho e quantidade de aberturas. A análise imediata das amostras obtidas na temperatura de 400°C, apontou quantidades significativas de material volátil não extraído, porém menores as amostras obtidas a 300 °C. Assim, a pirólise na temperatura à 400 °C também foi interrompida antes da completa devolatilização da casca de arroz (CHEN; PENG; BI, 2015; LIU; HAN, 2015).

Na amostra obtida a 500 °C, observa-se que as estruturas iniciais antes visíveis, tornam-se inexistentes e é possível observar uma nova morfologia como canais ao longo de toda superfície. Possivelmente, essas estruturas agora visíveis são formadas essencialmente por lignina. Na análise imediata das amostras obtidas nesta temperatura, o teor médio de material volátil é de 4,56% indicando que nesse caso a pirólise foi mais completa (CHEN; PENG; BI, 2015; LIU; HAN, 2015; SUZANA, 2016).

#### 5.4 DETERMINAÇÃO DA PROPORÇÃO DE CONSUMO ENERGÉTICO (PCE)

Os resultados obtidos para os valores de PCE, por meio da equação (2), foram utilizados para avaliar o balanço energético de cada experimento, medindo a relação entre a energia consumida e o ganho energético para realização do processo de pirólise lenta.

Dentre os experimentos realizados o 1, 6 e 8 apresentaram valores de PCE superior a 1. Portanto as condições experimentais desses testes consumiram mais energia do que a energia contida no biochar e bio-óleo gerado no processo de pirólise lenta. O teste que apresentou melhor resultado foi o 5, seguido pelos experimentos 7, 3, 4, 2 e 9.

Os valores de PCE superiores a 1 foram dos experimentos realizado com massa de 125g, enquanto os experimentos realizados com 500g apresentam os melhores valores de PCEs, como pode ser observado na Tabela 16, não há diferença significativa no percentual de

biochar entre os experimentos logo se presume que o fator de maior impacto para a análise de PCE é a massa de casca de arroz utilizada o tempo de residência e temperatura são outros fatores que impactam diretamente ao PCE pois tem influência direta no Consumo Elétrico.(CEt) que é determinado com base na potência consumida pelo sistema de aquecimento em duas etapas distintas, sendo a primeira referente a taxa de aquecimento, sendo a segunda a isoterma requerida pelo processo. Para a taxa de aquecimento de 5 °C/min a potência de 300 w enquanto para 10 °C/min foi de 500 w e para 20 °C/min e 1400 w para 20 °C/min. Durante a operação em regime isotérmico a potência requerida pelo sistema de aquecimento foi 450 w para 300 °C, para a temperatura de 400 °C foi de 625 w e para 500 °C de temperatura a potência foi de 1050 w.

Tabela 16 - Proporção de Consumo Energético. Valores médios calculados a partir de testes em duplicada

<i>Experimento</i>	<i>CE<sub>t</sub></i> (kWh)	<i>Bio - óleo</i>		<i>Biochar</i>		<i>PCE</i>
		PCS	Y	PCS	Y	
		(J/kg)	(%)	(J/kg)	(%)	
1	1080,00	4073,50	29	19633,75	36	1,05
2	1440,00	10078,25	32	21010,50	34	0,56
3	1800,00	2262,00	37	22015,50	35	0,42
4	900,00	3419,00	16	18311,50	35	0,52
5	1200,00	4560,25	40	21526,00	38	0,24
6	1500,00	3351,00	38	23408,75	35	1,28
7	1260,00	7789,25	6,0	17592,00	38	0,36
8	1680,00	4462,00	35	21106,50	36	1,47
9	2100,00	3022,25	40	22635,00	35	0,93

Fonte: Autoria Própria.

Essa influência pode ser observada nos experimentos de melhores resultados 3,5 e 7 todos com massa de 500 g, onde o CEt é crescente com o de acordo com o aumento da temperatura pela taxa de aquecimento menor, quando são utilizados taxas de aquecimento e temperatura médias ou seja 10 °C/min e 400°C o PCE encontrado é o melhor entre os demais.

## 6 CONCLUSÃO

A partir desta pesquisa, foi possível cumprir o objetivo principal que é a obtenção de biochar a partir da pirólise lenta da casca de arroz. Os resultados mostraram que esta biomassa possui potencial para uso como combustível.

Foi aplicada a metodologia de Taguchi no planejamento experimental para testar diferentes combinações entre os fatores que afetam o processo estudado, considerando-se as limitações do reator construído.

Os resultados mostraram que para os diferentes parâmetros adotados em cada teste foram obtidas quantidades de biochar que variaram entre 17 e 38% em massa, sendo que o fator que tem maior influência na obtenção de biochar foi a temperatura.

Na análise de efeito dos fatores as condições de melhor ajuste para obtenção de rendimento de biochar, A3, B1, C1, D3 ou seja 20 °C/min, 300 °C, 3600 s, 500g, para a condição de maior concentração de carbono fixo no biochar A1, B3, C3, D2 sendo 5 °C/min, 500 °C, 7200 s, 250g e para obtenção de biochar com maior poder calorífico A2, B3, C1, D1 que corresponde a 10 °C/min, 500 °C, 3600 s, 125g.

O maior rendimento de biochar foi observado na condição experimental realizada (teste 7 sob as seguintes condições (20 °C/min, 300 °C, 5400 s, 500g) com 37,71%

O poder calorífico do biochar na melhor condição experimental realizada (teste 6) sobre a condição (10 °C/min, 500 °C, 5400 s, 125g), foi 49,05% maior que o da casca de arroz *in natura*.

Na condição de maior concentração de carbono fixo o teste 3 apresentou melhor resultado sendo 60,10 para 5 °C/min, 500 °C, 7200 s, 500g

A avaliação energética demonstrou que é possível obter um ganho energético através da pirólise lenta da biomassa, neste caso usando a casca de arroz, pois os valores da proporção de consumo energético confirmaram que a energia contida no biochar e no bio-óleo é maior à energia usada no processo de pirólise.

### 6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Sugere-se realizar testes com as condições de melhor ajuste para rendimento de biochar, obtenção de maior percentual de carbono fixo e maior poder calorífico

superior, para confirmar experimentalmente as combinações.

2. Estudar a viabilidade técnica e econômica para aplicação do processo de pirólise lenta.
3. Realizar testes propostos neste trabalho utilização catalisadores
4. Caracterizar o bio-óleo obtido para uso como combustível.
5. Caracterizar o gás pirolítico
6. Desenvolver reator de pirólise lenta continua



## REFERÊNCIAS

- ABRISHAMKESH, S. et al. Effects of rice husk biochar application on the properties&nbsp;of alkaline soil and lentil growth. **Plant, Soil and Environment**, v. 61, n. No. 11, p. 475–482, jun. 2016.
- AIMAN, S.; STUBINGTON, J. F. The pyrolysis kinetics of bagasse at low heating rates. **Biomass and Bioenergy**, v. 5, n. 2, p. 113–120, 1993.
- ALEGRE, P.; ALMEIDA, S. R. Universidade Federal do Rio Grande do Sul Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais pirólise rápida de casca de arroz : estudo de parâmetros e caracterização de produtos Universidade Federal do Rio Grande do Sul Programa de Pós-Graduação em Ciênc. 2010.
- ALVAREZ, J. et al. Bioresource Technology Upgrading the rice husk char obtained by flash pyrolysis for the production of amorphous silica and high quality activated carbon. **Bioresource Technology**, v. 170, p. 132–137, 2014.
- ANDREIA, M.; CARDOSO, R.; ANTUNES, R. Production of briquettes as a tool to optimize the use of waste from rice cultivation and industrial processing. **Renewable Energy**, v. 111, p. 116–123, 2017.
- ANEEL. Biomassa. **Atlas de energia elétrica no Brasil**, v. 2020, p. 77–92, 2005.
- AYSU, T.; KÜÇÜK, M. M. Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: Effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products. **Energy**, v. 64, p. 1002–1025, 2014.
- BACENETTI, J. et al. Science of the Total Environment Environmental assessment of two different crop systems in terms of biomethane potential production. **Science of the Total Environment, The**, v. 466–467, p. 1066–1077, 2014.
- BAKAR, M. S. A.; TITILLOYE, J. O. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Catalytic pyrolysis of rice husk for bio-oil production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 103, p. 362–368, 2013.
- BANIASADI, M. et al. Waste to energy valorization of poultry litter by slow pyrolysis. **Renewable Energy**, v. 90, p. 458–468, 2016.
- BETEMPS, G. R. et al. Chromatographic characterization of bio-oil generated from rapid

pyrolysis of rice husk in stainless steel reactor. **Microchemical Journal**, v. 134, p. 218–223, 2017.

BROWNSORT, P. A. Biomass pyrolysis processes: performance parameters and their influence on biochar system benefits. Dissertation, degree of Master of Science University of Edinburgh, 2009.

BRIDGWATER, A. V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. **Organic Geochemistry**, v. 30, n. 12, p. 1479–1493, dez. 1999.

BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis processes for biomass. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 4, n. 1, p. 1–73, 2000.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. v. 91, p. 87–102, 2003.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. v. 8, 2011.

BRUUN, E. W. et al. Effects of slow and fast pyrolysis biochar on soil C and N turnover dynamics. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 46, n. August 2016, p. 73–79, mar. 2012.

BURHENNE, L. et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis The effect of the biomass components lignin , cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 177–184, 2013.

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

BYRNE, C. E.; NAGLE, D. C. Carbonization of Wood for Advanced Materials Applications. **Carbon**, v. 35, n. 2, p. 259–266, 1991.

CHA, J. S. et al. Production and utilization of biochar: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 40, p. 1–15, 2016.

CHAIWONG, K. et al. Study of bio-oil and bio-char production from algae by slow pyrolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 56, p. 600–606, set. 2013.

CHEN, D.; ZHOU, J.; ZHANG, Q. Bioresource Technology Effects of heating rate on slow pyrolysis behavior , kinetic parameters and products properties of moso bamboo. **Bioresource Technology**, v. 169, p. 313–319, 2014.

CHEN, J. et al. Pyrolysis of oil-plant wastes in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and products characterization. **Bioresource Technology**, v. 192, p. 592–602, 2015.

CHEN, W.; PENG, J.; BI, X. T. A state-of-the-art review of biomass torrefaction , densification and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 847–866, 2015.

COLLARD, F.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents : Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose , hemicelluloses and lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 594–608, 2014.

CONAB: COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira: café. **Monitoramento agrícola- Safra 2017**, v. 4, n. 1, p. 1–98, 2017.

CRUZ, D. C. Production of Bio-coal and Activated Carbon from Biomass. n. December, 2012.

DEMIRAL, İ.; ŞENSÖZ, S. Fixed-Bed Pyrolysis of Hazelnut ( Corylus Avellana L.) Bagasse: Influence of Pyrolysis Parameters on Product Yields. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 28, n. 12, p. 1149–1158, set. 2006.

DOOLEY, K. L. Slow pyrolysis biochar from forestry residue and municipal and farm wastes : Characterization and their use in greenhouses as a soil amendment By. n. September, 2015.

DUNNIGAN, L. et al. Production of biochar from rice husk : Particulate emissions from the combustion of raw pyrolysis volatiles. **Journal of Cleaner Production**, p. 1–7, 2016.

FEOLA, R.; COLZATO, M. Effects of feedstock type and slow pyrolysis temperature in the production of biochars on the removal of cadmium and nickel from water. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, 2016.

GUIMARÃES, J. L. et al. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. **Industrial Crops and Products**, v. 30, n. 3, p. 407–415, 2009.

GUPTA, N. K. et al. Environmental Effects The effect of temperature and hemicellulose- on char yield from the slow pyrolysis of rice husk. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 38, n. 10, p. 1428–1434, 2016.

HEEDE, R.; ORESKES, N. Potential emissions of CO<sub>2</sub> and methane from proved reserves of fossil fuels: An alternative analysis. **Global Environmental Change**, v. 36, p. 12–20, 2016.

HERNANDEZ-MENA, L. E.; PÉCORRA, A. A. B.; BERALDO, A. L. Slow Pyrolysis of Bamboo Biomass : Analysis of Biochar Properties. **Chemical Engineering Transactions**, v. 37, p. 115–120, 2014.

HODGSON, E. et al. Bioresource Technology Optimisation of slow-pyrolysis process conditions to maximise char yield and heavy metal adsorption of biochar produced from different feedstocks. **Bioresource Technology**, v. 214, p. 574–581, 2016.

HOSSAIN, A. K.; DAVIES, P. A. Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 165–189, 2013.

HSU, C.-P.; HUANG, A.-N.; KUO, H.-P. Analysis of the Rice Husk Pyrolysis Products from a Fluidized Bed Reactor. **Procedia Engineering**, v. 102, p. 1183–1186, 2015.

IEA - INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA. Previsões e Estimativas das Safras Agrícolas do Estado de São Paulo, 2º Levantamento, Ano Agrícola 2015/16 e Levantamento Final, Ano Agrícola 2014/15, Novembro de 2015. n. Tabela 2, 2017.

KAMPEGOWDA, R.; CHANDAYOT, P. Slow Pyrolysis for Rural Small biomass Energy By joint Project Desenvolvementos of Brazil and Thailand. [s.d.].

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 126–1140, 2016.

KARATEPE, N.; SADRIYE, K. Proximate analysis of some Turkish lignites by thermogravimetry. v. 213, p. 147–150, 1993.

KIM, S.; DALE, B. E. Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues. v. 26, p. 361–375, 2004.

KOMKIENE, E.; BALTRENAITE, J. Biochar as adsorbent for removal of heavy metal ions [ Cadmium ( II ), Copper ( II ), Lead ( II ), Zinc ( II )] from aqueous phase. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13, n. 2, p. 471–482, 2016.

KONGKAEW, N.; PRUKSAKIT, W.; PATUMSAWAD, S. Thermogravimetric Kinetic Analysis of the Pyrolysis of Rice Straw. **Energy Procedia**, v. 79, p. 663–670, 2015.

LIM, J. S. et al. A review on utilisation of biomass from rice industry as a source of renewable energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3084–3094, 2012.

LIN, Y. et al. Investigation on thermochemical behavior of co-pyrolysis between oil-palm solid wastes and paper sludge. **Bioresource Technology**, v. 166, p. 444–450, 2014.

LIU, P. et al. Bioresource Technology Effects of volatile – char interactions on char during pyrolysis of rice husk at mild temperatures. **Bioresource Technology**, v. 219, p. 702–709, 2016a.

LIU, Y. et al. Field Crops Research Impacts of biochar addition on rice yield and soil properties in a cold waterlogged paddy for two crop seasons. **Field Crops Research**, v. 191, p. 161–167, 2016b.

LIU, Y. et al. Characterization of the gas releasing behaviors of catalytic pyrolysis of rice husk using potassium over a micro-fluidized bed reactor. **Energy Conversion and Management**, v. 136, p. 395–403, 2017.

LIU, Z.; HAN, G. Production of solid fuel biochar from waste biomass by low temperature pyrolysis. **Fuel**, v. 158, p. 159–165, 2015.

MOHAMMADI, A. et al. Biochar use for climate-change mitigation in rice cropping systems. v. 116, 2016.

MORTARI, D. A. et al. Study of Thermal Decomposition and Ignition Temperature of Bagasse , Coal and Their Blends. **Thermal Engineering**, v. 9, n. 1 and 2, p. 81–88, 2010.

MORTARI, D. A. Co-Firing Study of Sugar Cane Bagasse and Coal Applying Thermogravimetric Analysis and Kinetic. n. Cobem, p. 3831–3837, 2013.

MUAZU, R. I.; STEGEMANN, J. A. Effects of operating variables on durability of fuel briquettes from rice husks and corn cobs. **Fuel Processing Technology**, v. 133, p. 137–145, 2015.

MUTHAYYA, S. et al. An overview of global rice production , supply , trade , and consumption. p. 7–14, 2014.

NATARAJAN, E. et al. Pyrolysis of Rice Husk in a Fixed Bed Reactor. **World Academy of Science**, p. 504–508, 2009.

NGUYEN, D. H. et al. Rice husk biochar and crop residue amendment in subtropical cropping soils : effect on biomass production , nitrogen use efficiency and greenhouse gas emissions. p. 261–270, 2016.

OUENSANGA, A.; PICARD, C. Thermal degradation of sugar cane bagasse. **Thermochimica Acta**, v. 125, n. C, p. 89–97, 1988.

- PAPARI, S.; HAWBOLDT, K. A review on the pyrolysis of woody biomass to bio-oil : Focus on kinetic models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 1580–1595, 2015.
- PARK, J. et al. Bioresource Technology Slow pyrolysis of rice straw : Analysis of products properties , carbon and energy yields. v. 155, p. 63–70, 2014.
- PINTO, F.; MIRANDA, M.; COSTA, P. Production of liquid hydrocarbons from rice crop wastes mixtures by co-pyrolysis and co-hydrolysis. **Fuel**, v. 174, p. 153–163, jun. 2016.
- PODE, R. Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1468–1485, 2016.
- PODE, R.; DIOUF, B.; PODE, G. Sustainable rural electricity using rice husk biomass energy : A case study of Cambodia. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 530–542, 2015.
- POTTMAIER, D. et al. Comparison of Rice Husk and Wheat Straw: From Slow and Fast Pyrolysis to Char Combustion. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 11, p. 7115–7125, nov. 2013.
- QIAN, Y.; ZHANG, J.; WANG, J. Pressurized pyrolysis of rice husk in an inert gas sweeping fixed-bed reactor with a focus on bio-oil deoxygenation. **Bioresource Technology**, v. 174, p. 95–102, 2014.
- RESTREPO, Á.; BAZZO, E. Biomasa residual: Alternativa técnica y ambiental en el proceso de generación termoeléctrica. **Ingeniería y Universidad**, v. 19, n. 1, p. 67–86, 2015.
- SHARIFF, A. et al. Slow Pyrolysis of Oil Palm Empty Fruit Bunches for Biochar Production and Characterisation. **Journal of Physical Science**, v. 25, n. 2, p. 97–112, 2014.
- SOLTANI, N.; BAHRAMI, A.; GONZÁLEZ, L. A. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 899–935, 2015.
- SOUZA, S. N. M. DE et al. Potencial de geração de bioeletricidade com casca de arroz no Brasil 1. **Cultivando o Saber Potencial**, v. 5, p. 1–8, 2012.
- SPOKAS, K. A.; NOVAK, J. M.; VENTEREA, R. T. Biochar ' s role as an alternative N-fertilizer : ammonia capture. p. 35–42, 2012.
- SUN, J. et al. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Production and utilization of biochar : A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 40, p. 1–15, 2016.

THORNLEY, P. et al. Maximizing the greenhouse gas reductions from biomass: The role of life cycle assessment. **Biomass and Bioenergy**, v. 81, n. 0, p. 35–43, 2015.

TINWALA, F. et al. Intermediate pyrolysis of agro-industrial biomasses in bench-scale pyrolyser: Product yields and its characterization. **Bioresource Technology**, v. 188, p. 258–264, 2015.

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

TSAI, W.; LEE, M.; CHANG, Y. Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 1, p. 22–28, jan. 2007.

VASSILEV, S. V et al. An overview of the composition and application of biomass ash . Part 1 . Phase – mineral and chemical composition and classification. **Fuel**, v. 105, p. 40–76, 2013.

WANG, W. et al. Relationships between the potential production of the greenhouse gases CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O and soil concentrations of C, N and P across 26 paddy fields in southeastern China. **Atmospheric Environment**, v. 164, p. 458–467, set. 2017.

WINDEATT, J. H. Assessing the potential of biochar from crop residues to sequester CO<sub>2</sub>: Scenarios to 2100 . n. February, 2015.

YANG, H. et al. Bioresource Technology Application of biomass pyrolytic polygeneration technology using retort reactors. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 64–71, 2016.

YANG, Y. et al. Combined heat and power from the intermediate pyrolysis of biomass materials: performance, economics and environmental impact. **Applied Energy**, v. 191, p. 639–652, 2017.

YE, L. et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Properties of biochar obtained from pyrolysis of bamboo shoot shell. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 114, p. 172–178, 2015.

YUAN, T.; TAHMASEBI, A.; YU, J. Comparative study on pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass using a thermogravimetric and a fixed-bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 175, p. 333–341, 2015.

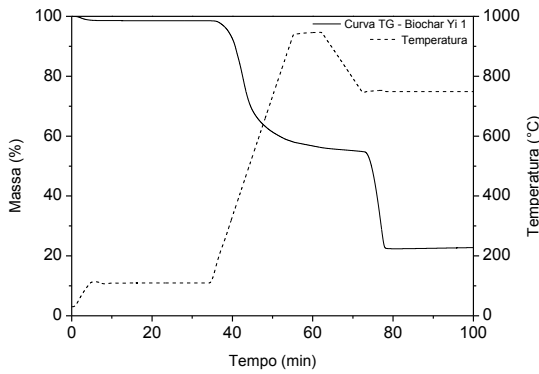
YUSUP, S. et al. Determination of Optimum Condition for the Production of Rice Husk-Derived Bio-oil by Slow Pyrolysis Process. **Process Design Strategies for Biomass Conversion Systems**, p. 329–, 2016.

ZHANG, S. et al. Effects of wet torrefaction on the physicochemical properties and pyrolysis product properties of rice husk. **Energy Conversion and Management**, v. 141, p. 403–409, 2017.



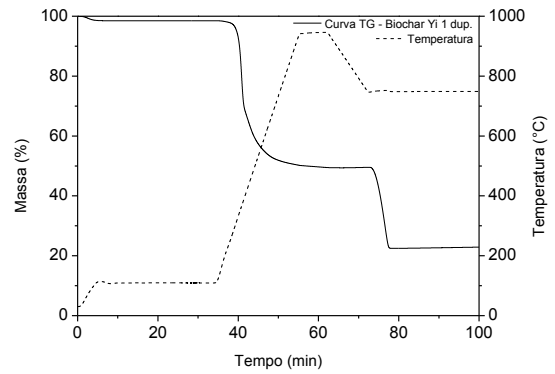
## APÊNDICE A – CURVAS TG OBTIDAS NAS ANÁLISES IMEDIATAS DAS AMOSTRAS DE BIOCHAR

Curvas TG obtidas na análise imediata das amostras de biochar obtidos nos ensaios de pirólise considerando-se os ensaios executados conforme testes previstos na matriz L9 de Taguchi, sendo: (a) biochar Yi1, (b) biochar Yi1 duplicata, (c) biochar Yi2, (d) biochar Yi2 duplicata, (e) biochar Yi3, (f) biochar Yi3 duplicata, (g) biochar Yi4, (h) biochar Yi4 duplicata, (i) biochar Yi5, (j) biochar Yi5 duplicata, (k) biochar Yi6, (l) biochar Yi6 duplicata, (m) biochar Yi7, (n) biochar Yi7 duplicata, (o) biochar Yi8, (p) biochar Yi8 duplicata e (q) biochar Yi9, (r) biochar Yi9 duplicata.



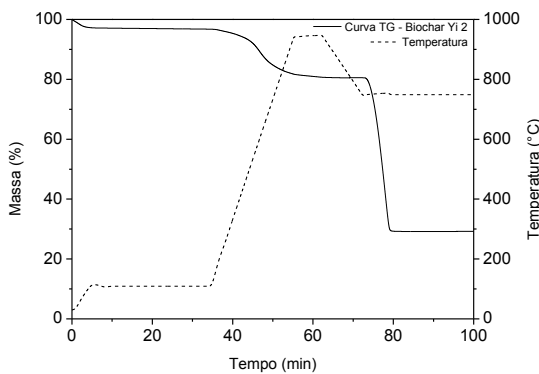
(a)

Fonte: Autorial Própria.



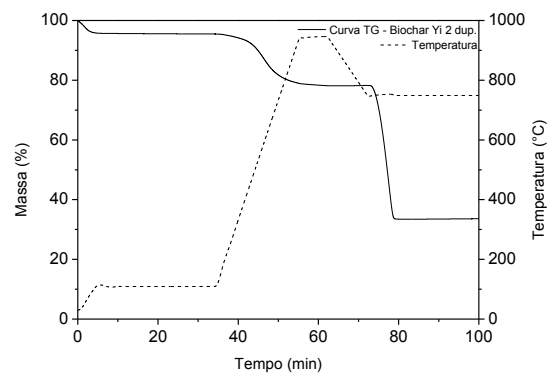
(b)

Fonte: Autorial Própria.



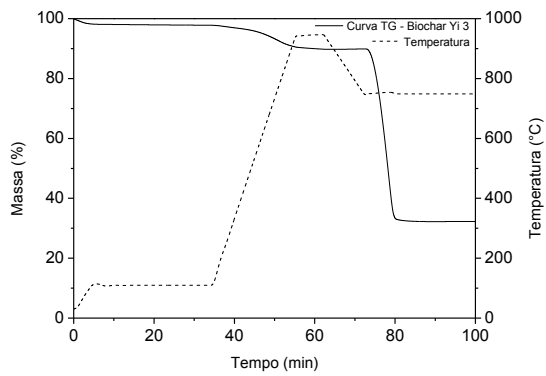
(c)

Fonte: Autorial Própria.



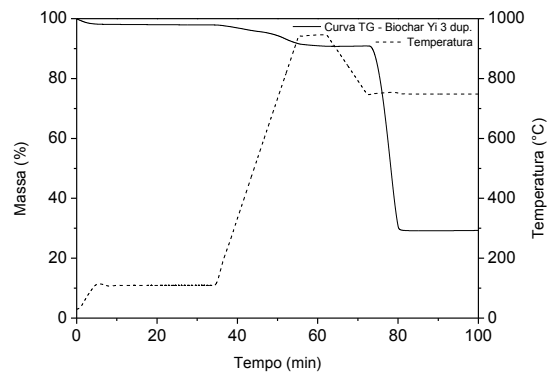
(d)

Fonte: Autorial Própria.



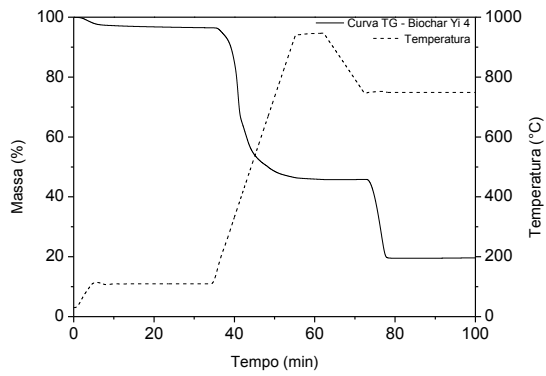
(e)

Fonte: Autoria Própria.



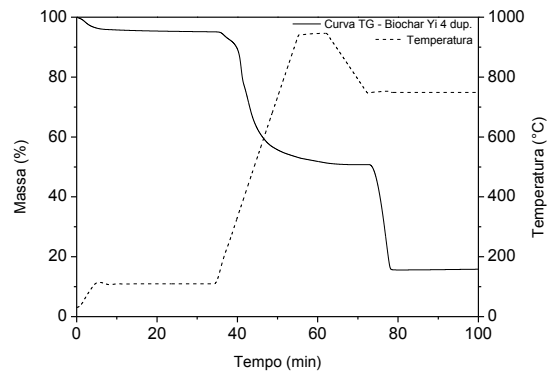
(f)

Fonte: Autoria Própria.



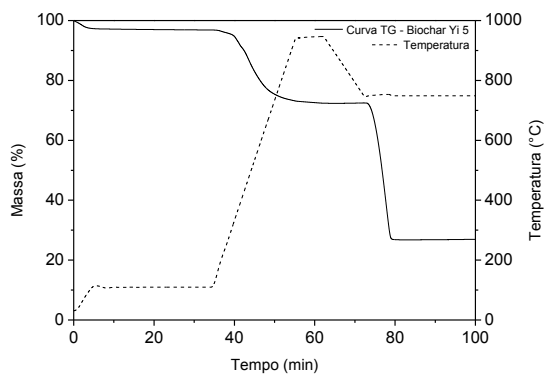
(g)

Fonte: Autoria Própria.



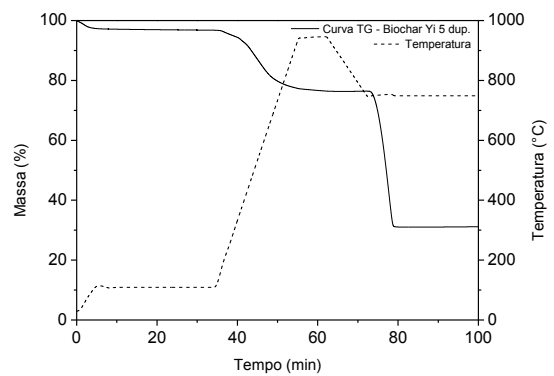
(h)

Fonte: Autoria Própria.



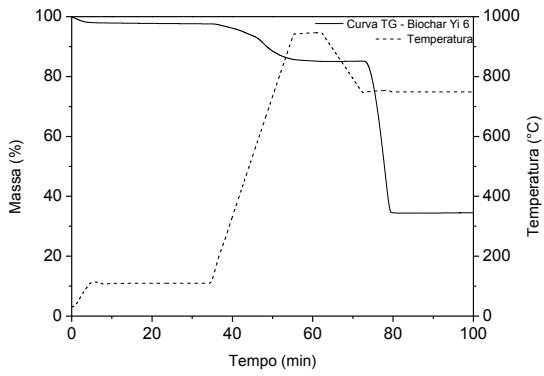
(i)

Fonte: Autoria Própria.



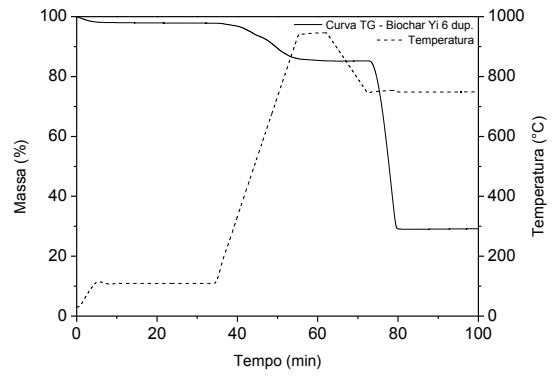
(j)

Fonte: Autoria Própria.



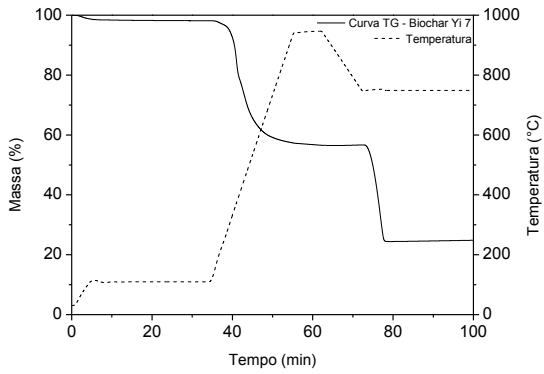
(k)

Fonte: Autoria Própria.



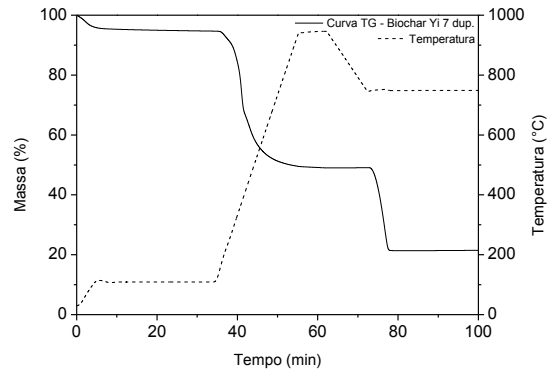
(l)

Fonte: Autoria Própria.



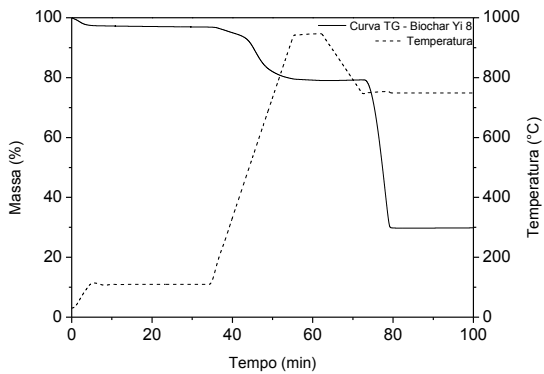
(m)

Fonte: Autoria Própria.



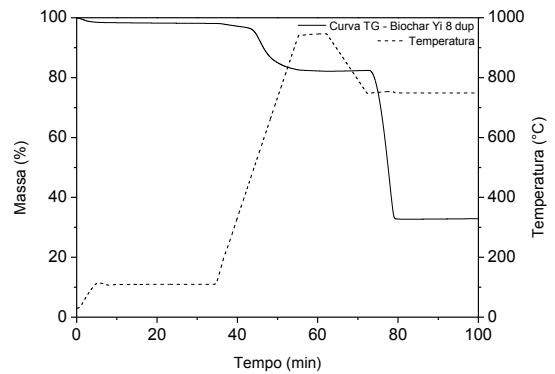
(n)

Fonte: Autoria Própria.



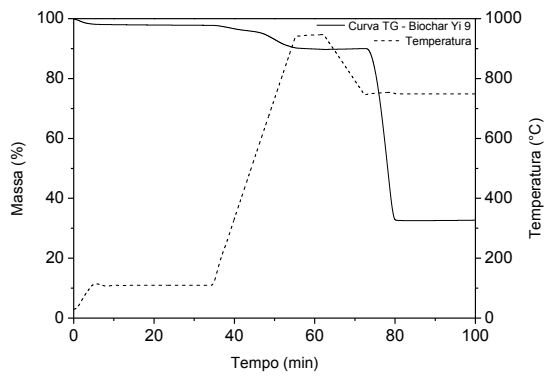
(o)

Fonte: Autoria Própria.



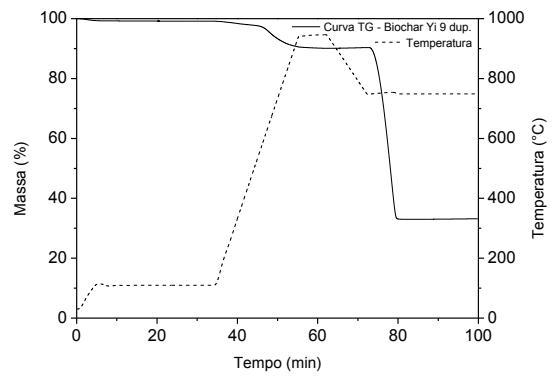
(p)

Fonte: Autoria Própria.



(q)

Fonte: Autoria Própria.



(r)

Fonte: Autoria Própria.