

JOÃO PEDRO VIEIRA BARBOSA

Estudos de *co-firing* de misturas carvão e *biochar* de casca de arroz

João Pedro Vieira Barbosa

Estudos de *co-firing* de misturas carvão e *biochar* de casca de arroz

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof^ª Dr^ª. Gretta Larisa Aurora Arce Ferrufino

Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ivonete Ávila

Guaratinguetá - SP
2021

Barbosa, João Pedro Vieira
B238e Estudos de Co-firing de misturas carvão e biochar de casca de arroz /
João Pedro Vieira Barbosa – Guaratinguetá, 2021.
79 f : il.
Bibliografia: f. 66-72

Trabalho de Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade
Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2021.
Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Gretta Larisa Aurora Arce Ferrufino
Coorientadora: Prof^ª Dr^ª Ivonete Ávila

1. Carvão. 2. Biomassa. 3. Combustão. I. Título.

CDU 662.71

Luciana Máximo

Bibliotecária CRB-8/3595

JOÃO PEDRO VIEIRA BARBOSA

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
“GRADUADO EM ENGENHARIA MECÂNICA”

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Prof. Dr. CELSO EDUARDO TUNA
Coordenador


BANCA EXAMINADORA:



Dra. GRETTA LARISA AURORA ARCE FERRUFINO
Orientadora/UNESP-FEG



Profa. Dra. IVONETE ÁVILA
Coorientadora/UNESP-FEG



Ma. Enga. NATÁLIA RIBEIRO GALINA
UNESP-FEG



Prof. Dr. CARLOS MANUEL ROMERO LUNA
UNESP-ITAPEVA

Março de 2021

DADOS CURRICULARES

JOÃO PEDRO VIEIRA BARBOSA

NASCIMENTO 11.02.1996 – Guaratinguetá / SP

FILIAÇÃO Valdinei Alexandre Barbosa
Heliel Vieira da Silva

2015/2020 Curso de Graduação
Engenharia Mecânica – Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho” – Campus de Guaratinguetá

dedico este trabalho
de modo especial, à minha família

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, pela oportunidade de estar me desenvolvendo mediante aos desafios que Ele entrega no momento e na média certa a mim. Cada provação é uma oportunidade de amadurecimento, portanto sou grato a todas elas que auxiliaram a me desenvolver como pessoa, estudante e profissional,

à minha família, em especial: meu pai Valdinei Alexandre Barbosa, minha mãe Heliel Vieira da Silva e minha irmã, Maria Clara Vieira Barbosa, por estarem ao meu lado sempre que precisei de apoio e nunca mediram esforços para me proporcionar as melhores condições para meu desenvolvimento,

à minha namorada Thayla Caroline Dourado dos Santos, por estar ao meu lado e me apoiar frente as dificuldades e desafios,

à minha orientadora, Dra. Gretta Larisa Aurora Arce Ferrufino, por todo ensinamento, por não pedir esforços para me auxiliar em casos de dúvidas. Sua dedicação e carinho no momento do ensino tornaram o processo de desenvolvimento desse projeto mais agradável,

ao doutorando MsC. Eng. Fábio Roberto Vieira, responsável pela execução do projeto do reator de pirólise ao qual sem ele não seria possível o desenvolvimento desse projeto, à técnica de laboratório MsC. Eng. Miriam Ricciulli de Oliveira, pelo auxílio no desenvolvimento dos testes, principalmente no período conturbado da pandemia,

aos professores da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, em especial a Prof. Dra. Ivonete Ávila e Prof. Dr. Daniel Julien Barros da Siva Sampaio, por todo o ensinamento e oportunidades de crescimento,

à FAPESP e ao CNPq por proporcionar dados os quais foram desenvolvidos ao longo de minha iniciação científica, supervisionado pela Profa. Dra. Ivonete Àvila (FAPESP IC nº 2018/00362-3 e CNPq nº150868/2017-0), dados fundamentais para o desenvolvimento desse trabalho,

à todos os colegas e amigos aos quais compartilhei essa caminhada ao longo desses anos.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) - Processo nº 150868/2017-0 e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) - Processo nº 2018/00362-3.

“O peso e a balança justas são do Senhor.”

Provérbios 16.11

RESUMO

Para o ano 2050, é previsto um aumento de 70% na demanda energética mundial. Em consequência, isto requereria uma redução de 50% nos gases de efeito estufa (GEE), limitando o aumento na demanda energética para 25%. A biomassa é um material sustentável baseada em carbono que pode ser convertida em combustíveis por processos termoquímicos e biológicos. O *co-firing* de biomassa é considerado uma das opções atraentes para a utilização da biomassa na indústria de geração de energia; visto os benefícios econômicos como ambientais. Uma das vantagens do *co-firing* envolve a maior volatilidade da biomassa. Isto tem o efeito de melhorar as características de reatividade e ignição do combustível, em comparação com o carvão puro. Atualmente, pesquisas apontam o uso de biomassa torrificada nos processos de *co-firing*, uma vez que apresenta uma maior taxa de carbono fixo e baixa fração de voláteis quando comparado a sua biomassa natural. No entanto, pouco se sabe sobre processos de *co-firing* utilizando *biochar*, o qual pode ser produzido por pirólise da biomassa, além disso, o uso de resíduos agroindustriais, como a casca de arroz, para produção de *biochar*, levaria a um ganho ambiental muito grande. Assim, o trabalho de graduação (TG) foca sobre o estudo de *co-firing* de misturas carvão / *biochar* derivado de casca de arroz. Os resultados do trabalho indicam que a realização do processo de pirólise utilizando casca de arroz, apresentou melhoras significativas em suas propriedades térmicas como combustível, apresentando um aumento de PCS de aproximadamente 20%. Os índices de combustão das misturas carvão / *biochar* (índice de queima e sinergismo) indicaram que teores de *biochar* entre 25% e 50% poderiam ser utilizadas nas misturas, sem prejudicar a eficiência de combustão. Pode se concluir que o uso de *biochar* de casca de arroz pode aumentar a participação de fontes renováveis dentro das usinas termoeletricas.

PALAVRAS-CHAVE: *Co-firing*. Misturas carvão / *biochar*. Combustão. Casca de arroz.

ABSTRACT

According to forecast, the world energy demand is expected to grow by 70% until the year 2050. However, due to global warming, greenhouse gas (GEE) emissions need to be reduced to 50%, limiting the increase of world energy demand to 25%. Biomass is a sustainable carbon-based source that can be converted into renewable fuels for thermochemical and biological processes. Biomass co-firing is considered an attractive option for energy generation due to its techno-economic and environmental benefits. One of the advantages of co-firing is the greater biomass volatility, which improves the reactivity of blends with coal. Actually, some studies have pointed to the use of torrefied biomass in co-firing processes due to its benefits; for example, high carbon fixed and low volatile material from torrefied biomass, when compared with natural biomass. However, few studies address the use of biochar in co-firing processes. Biochar derived from agro-industrial waste will also provide a very large environmental gain. So, this undergraduate work (TG) focuses on the combustion study of co-firing using several coal / biochar blends of rice husk. The results from TG indicate that slow pyrolysis of rice husk increases their high heating value (HHV) by about 20%. The combustion index from coal / biochar blends shows that they can be used between 25 – 50% of biochar in the blends without impairing combustion efficiency. It can be concluded that using biochar from rice husk may increase the share of renewable sources in power plants, but more studies about their ash are needed.

KEYWORDS: Co-firing. Coal / biochar blend. Combustion. Rice husk.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Participação das fontes da matriz elétrica mundial.....	19
Figura 2 - Capacidade instalada da geração a carvão no Brasil de 2005 a 2014 (MW).....	20
Figura 3 - Maiores produtores de arroz no mundo em 2010.	21
Figura 4 – Produção de arroz e seus subprodutos.	23
Figura 5 – Produção total de grão no Brasil em kg/ha.	23
Figura 6 – Distribuição da produção de arroz no Brasil.....	24
Figura 7 – Estrutura da celulose	25
Figura 8 - Estrutura da hemicelulose.....	25
Figura 9 - Estrutura da lignina.....	25
Figura 10 - Carvão Mineral CE4500.....	38
Figura 11 - Casca de arroz <i>in natura</i>	39
Figura 12 - Amostras de casca de arroz: nas granulometrias médias de (a) 68,5 μm e (b) 462,5 μm . Amostras de carvão mineral nas granulometrias médias de (c) 68,5 μm e (d) 462,5 μm	40
Figura 13 - Reator de leito fixo	40
Figura 14 - Programação da AI das amostras na balança termogravimétrica	44
Figura 15 - Moinho de facas.....	45
Figura 16 - Agitador magnético.....	46
Figura 17 - Sistema simultâneo para análise térmica.	46
Figura 18 - Determinação do PCS: (a) Calorímetro IKA C2000 disponível no LC ₃ ; (b) Cadinhos, (c) Vaso pressurizado.	47
Figura 19 - Curvas TG-DTG em atmosfera de combustão para o carvão mineral nas granulometrias médias de (a) 69 μm e (b) 462,5 μm e para a casca de arroz nas granulometrias média de (c) 69 μm e (d) 462,5 μm	48
Figura 20 - Curvas TG-DTG em atmosfera de pirólise (a) Casca de arroz com 68,5 μm , (b) Casca de arroz com 462,5 μm	50
Figura 21 - Microscopia da casca de arroz <i>in natura</i> com aumentos de (a) 100x, (b) 500x e (c) 1000x	52
Figura 22 - Produtos obtidos após o processo de pirólise lenta a) biochar e b) Bio-óleo.	52
Figura 23 - Espectro da absorção na região de infravermelho do <i>biochar</i>	55

Figura 24 - Micrografias da casca de arroz <i>in natura</i> (a) 100x (d) 500x e (g) 1000x e amostras de biochar do T ₁ (b) 100x, (e) 500x e (h) 1000x e no T ₂ (c) 100x, (f) 500x, e (i) 1000x.	64
Figura 25 - Curvas TG-DTG dos ensaios da queima dos componentes puros. (a) 100% de carvão e (b) 100% de biochar.	71
Figura 26 - Curvas TG-DTG dos ensaios de <i>co-firing</i> das misturas carvão / <i>biochar</i> . (a) C75 / B25 (b) C50 / B50 (c) C25 / B75.....	71
Figura 27 – Curvas DTG _{EXP} (línea contínua) e DTG _{TEO} (línea tracejada) das misturas carvão / <i>biochar</i> . (a) C75 / B25 (b) C50 / B50 (c) C25 / B75.....	73
Figura 28 – (a) Temperatura de ignição e (b) Temperatura de <i>burnout</i> das misturas carvão / biochar.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Maiores produtos de arroz em nível mundial.	22
Tabela 2 – Principais tipos de pirólise da madeira.	30
Tabela 3 – Diferentes propriedades entre biomassa e carvão.	34
Tabela 4 - Análise elementar do carvão mineral (% massa, base seca).	38
Tabela 5 - Análise elementar da casca de arroz (% massa, base seca).	39
Tabela 6 - Fração mássica dos combustíveis na mistura carvão / <i>biochar</i>	41
Tabela 7 - Programação dos ensaios TG para obtenção da Análise Imediata.	44
Tabela 8 - Temperatura de degradação da hemicelulose, celulose e lignina (em °C).	50
Tabela 9 - Análise imediata do carvão mineral e casca de arroz (% massa).	51
Tabela 10 - Resultados das massas e a produtividade <i>biochar</i> , bio-óleo e gás pirolítico.	53
Tabela 11 - Análise imediata do <i>biochar</i> (% massa).	53
Tabela 12 - Resultados do poder calorífico superior (PCS) do <i>biochar</i> em MJ/kg.	54
Tabela 13 – Temperatura do pico DTG máximo ($T_{p_{MAX}}$) e taxa de perda de massa máxima (DTG_{MAX}) para as misturas de carvão / <i>biochar</i>	68
Tabela 14 – Sinergismo das misturas carvão / <i>biochar</i>	73
Tabela 15 – Índice de combustão das misturas carvão / <i>biochar</i> e seus componentes puros. .	75

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	15
1.1	OBJETIVOS	17
1.1.1	Objetivo Geral	17
1.1.2	Objetivo Específico	18
2	REVISÃO DA LITERATURA	19
2.1	COMBUSTÍVEL NÃO RENOVÁVEL CARVÃO MINERAL	19
2.2	BIOMASSA: CASCA DE ARROZ	21
2.2.1	Composição Química	24
2.2.2	Impactos ambientais da casca de arroz	26
2.3	PROCESSO DE PIRÓLISE	27
2.3.1	Produtos da pirólise	28
2.3.1.1	Produto sólido: <i>biochar</i>	28
2.3.1.2	Produto líquido: bio-óleo.....	28
2.3.1.3	Produto gasoso: gás pirolítico.....	29
2.3.2	Tipos de pirólise	29
2.3.3	Pirólise lenta de casca de arroz	31
2.4	PROCESSO DE <i>CO-FIRING</i>	32
2.4.1	<i>Co-firing</i> das misturas carvão / <i>biochar</i> (C / B)	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS	38
3.1.1	Carvão Mineral	38
3.1.2	Casca de Arroz	39
3.1.3	Preparação dos materiais	39
3.2	ENSAIOS DE PIRÓLISE LENTA.....	40
3.3	ENSAIOS DE <i>CO-FIRING</i>	41
3.3.1	Preparação das misturas carvão / <i>biochar</i>	41
3.3.2	Ensaio de <i>co-firing</i> das misturas carvão / <i>biochar</i>	41
3.4	INDICES DE COMBUSTÃO DAS MISTURAS CARVÃO / BIOCHAR	42
3.4.1	Sinergismo	42
3.4.2	Índice de queima	42
3.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	43
3.5.1	Comportamento térmico	43

3.5.2	Análise Imediata	43
3.5.3	Poder Calorífico Superior (PCS)	44
3.6	EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	45
3.6.1	Moinho de facas	45
3.6.2	Agitador de peneiras	45
3.6.3	Balança termogravimétrica	46
3.6.4	Bomba calorimétrica	46
3.6.5	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	47
3.6.6	Analisador FT-IR	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	48
4.1.1	Comportamento térmico	48
4.1.2	Análise Imediata	51
4.1.3	Análise Estrutural	51
4.2	ENSAIOS DE PIRÓLISE LENTA PARA PRODUÇÃO DE <i>BIOCHAR</i>	52
4.2.1	Rendimento da pirólise lenta	52
4.2.2	Caracterização do <i>biochar</i>	53
4.2.2.1	Análise Imediata	53
4.2.2.2	Poder Calorífico Superior (PCS)	54
4.2.2.3	FTIR.....	54
4.2.2.4	Análise estrutural.....	56
4.3	ENSAIOS DE <i>CO-FIRING</i> DA MISTURA CARVÃO / <i>BIOCHAR</i>	57
4.4	ÍNDICES DE COMBUSTÃO DAS MISTURAS CARVÃO / <i>BIOCHAR</i>	60
4.4.1	Sinergismo das misturas	60
4.4.2	Índice de queima	61
5	CONCLUSÃO	64
5.1	TRABALHOS FUTUROS	65
	REFERÊNCIAS	66
	APÊNDICE A	73
	APÊNDICE B	77

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Para o ano de 2050 é previsto um aumento em torno de 70% na demanda energética mundial, em consequência, teríamos um aumento de 60% na emissão de gases de efeito estufa (GEE) em relação ao ano de 2011 (CODINA GIRONÈS et al., 2017). De acordo com a *World Energy Resource*, 86% do consumo global de energia são provenientes da queima de combustíveis fósseis (HUANG et al., 2019). O petróleo é apontado como o principal combustível fóssil, representando aproximadamente 33% do consumo global, seguido pelo carvão mineral e o gás natural com mais de 20%, indicando que a queima de combustíveis fósseis será o principal contribuinte para emissão de GEE no futuro próximo (HUANG et al. 2019).

Bhuiyan; Blicblau; Naser, (2017) apontam que de acordo com a Agência Internacional de Energia (EIA - *Energy International Agency*), uma restrição no aumento da temperatura em 2°C, impõe uma redução de 50% nas emissões de GEE, limitando o aumento do consumo energético, do modo como é feito atualmente, para 25% até 2050. Assim, a utilização de fontes de energia renováveis, como substituto dos combustíveis fósseis é uma medida chave para geração de energia de modo a limitar as emissões de GEE.

Para Gupta; Demirbas, (2010), a biomassa, é um dos principais recursos sustentáveis baseado em carbono, que pode ser convertido em diferentes combustíveis (sólidos, líquidos e gasosos), através de processos de conversão física, química e biológica. Devido a sua grande disponibilidade, recursos provenientes da biomassa, tem potencial para se tornar uma fonte de energia local confiável e renovável, podendo substituir parcialmente os combustíveis fósseis. Diversos autores apontam a possibilidade da utilização de biomassa no cenário nacional, tendo em vista as condições naturais e geográficas do Brasil propensas a diversidade de fontes renováveis, como a biomassa (VAN LOO; KOPPEJAN, 2012, SILVA et al., 2018).

Segundo Silva et al. (2018) no contexto nacional, um vasto potencial de resíduos agrícolas e agroindustriais não são aproveitados adequadamente para geração de energia. Ao invés de serem deixados em terras agrícolas se decompondo e emitindo GEE, essa matéria prima de grande valor deveria ser utilizada na geração de eletricidade através de processos termoquímicos (PORTUGAL-PEREIRA et al., 2015).

Uma das biomassas com potencial de utilização é a casca de arroz, sendo que dados disponibilizados pela FAOSTAT (*Food and Agriculture Organization of the United Nations - Statistics Division*), afirmam que a produção mundial de arroz na safra de 2013/2014 foi de 741,5 milhões de toneladas colhidas. O arroz se destaca em segundo lugar, na produção e área

de cultivo, superado apenas pelo trigo (VAN LOO; KOPPEJAN, 2012).

No contexto nacional, segundo Silva et al. (2018), a produção de arroz na safra 2013/2014 ficou em sexto lugar dentre as culturas produzidas no país, com uma produção de aproximadamente 12×10^9 kg.

Atualmente uma das tecnologias mais usadas para produção de eletricidade e calor, em diversos países, é a queima de carvão, graças a seu baixo custo e tecnologia madura (GUPTA; DEMIRBAS, 2010). Países como Estados Unidos e China tem no carvão grande porcentagens de representatividade quanto a fonte de eletricidade (30% e 70%, respectivamente) (LIU; LIU, 2020, EPE, 2016). No cenário nacional pode-se observar que o Brasil vem apresentando projetos de expansão e diversificação das fontes na sua matriz energética, incentivando o uso de carvão, principalmente no sul do país, onde se encontra as maiores reservas (HOFFMANN; SZKLO; SCHAEFFER, 2012). O uso de carvão mineral no país representa pouco mais de 1,5% da matriz de energia elétrica, sendo que em 2007 foi responsável por 7,9 TWh a partir das usinas termelétricas localizadas na região sul (ANEEL, 2008).

Com o foco na limitação da emissão de gases GEE, usinas termelétricas vêm buscando soluções que aumentam a utilização de fontes de energia renováveis. Com isso a tecnologia do *co-firing* surge como meio de reduzir as emissões de GEE através do uso de misturas carvão / biomassa. Geralmente em um processo de *co-firing*, entre 10 a 20 % de biomassa é utilizado, gerando grande potencial de redução de dióxido de carbono (CO₂) (GUPTA; DEMIRBAS, 2010; CORRE et al 2015).

O processo de *co-firing* consiste na combustão simultânea de dois ou mais materiais, o uso da biomassa com outros combustíveis fósseis, como o carvão mineral ou gás natural, em uma caldeira para gerar eletricidade é chamado de *co-firing* de biomassa. Essa tecnologia vem sendo considerada uma das opções atraentes para utilização de resíduos da agricultura para geração de energia, sendo vantajoso ambiental e economicamente. Huang et al. (2019) salientam que o *co-firing* da biomassa auxilia na redução de emissões de CO₂ devido a sua neutralidade de carbono, ainda mais, reduz a emissão de gases tóxicos (como óxido de nitrogênio – NO_x e óxido de enxofre – SO_x).

Segundo Corre et al., (2015) quando 20% de biomassa natural é adicionado à mistura, em média, temos uma redução de 18% nas emissões de CO₂ (dependendo do tipo de carvão). Para Galina et al. (2018) existe uma forte tendência para aumentar a utilização da tecnologia de *co-firing* de biomassa para os próximos anos, graças a busca por combustíveis que reduzem as emissões de CO₂, NO_x e SO_x. Além do mais Madanayake et al. (2017) cita a possibilidade de melhoramento das características da combustão, nos termos de reatividade e

ignição da mistura carvão / biomassa, devido a maior volatilidade da biomassa se comparada ao carvão puro.

Embora o processo de *co-firing* das misturas carvão / biomassa seja uma tecnologia econômica e ambientalmente sustentável, aumentar a participação da biomassa nas misturas traria problemas na queima, uma vez que a biomassa apresenta alto teor de água e oxigênio. Por isso métodos de pré-processamento, como pirólise e torrefação, são propostos no intuito de melhorar suas características combustíveis, de modo a possibilitar uma maior quantidade de biomassa presente nas misturas, tendo em vista que essa é limitada a 20% antes de pré-tratamentos (PARK; JANG, 2012).

O *co-firing* da mistura carvão / *biochar* apresentaria uma maior eficiência na produção de energia. Uma das vantagens do uso de *biochar* nos processos de *co-firing* seria uma queima mais estável com maior participação de biomassa (como fonte renovável) uma vez que o *biochar* apresenta um teor de carbono fixo superior, e um menor teor de voláteis quando comparada com a biomassa *in natura* e torrificada (NDIBE et al., 2015) .

Segundo Ndibe et al. (2015) o interesse pelo comportamento da combustão de *co-firing* vem recebendo crescente interesse, entretanto poucas informações ainda são encontradas na literatura a respeito do *co-firing* de misturas carvão / *biochar*. Apesar da maior atenção na geração de energia através do *co-firing* carvão / biomassa, ainda se sabe pouco sobre *co-firing* de carvão / *biochar*.

Desse modo esse trabalho busca compreender o comportamento do processo de *co-firing* da mistura carvão / *biochar* proveniente da casca de arroz, objetivando um aumento da utilização de biomassa (como fonte renovável) nos processos de combustão. Os resultados contribuirão no fornecimento de informações fundamentais para a melhor operação de um sistema de combustão, principalmente na região sul do país, tendo em vista a alta produtividade de arroz e carvão nessa região.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo do trabalho de graduação (TG) é avaliar o desempenho da queima do processo de *co-firing* de diversas misturas carvão / *biochar*.

1.1.2 Objetivos Específicos

- I. Caracterizar a casca de arroz *in natura*, o *biochar* de casca de arroz e o carvão a ser utilizado;
- II. Preparar as misturas *carvão / biochar*;
- III. Adequar a bancada experimental para os ensaios de *co-firing*;
- IV. Realizar ensaios termogravimétricos do carvão, *biochar* e das misturas carvão / *biochar* em atmosfera de combustão;
- V. Determinar o nível de sinergismo entre as misturas *carvão / biochar*;
- VI. Determinar o índice de queima utilizando as curvas termogravimétricas.

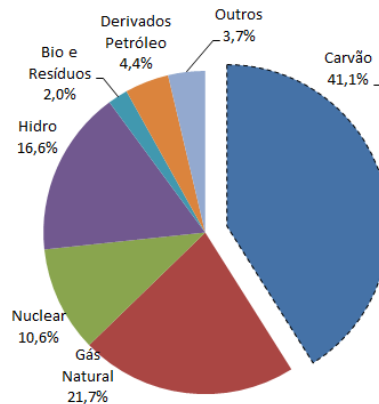
2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 COMBUSTÍVEL NÃO RENOVAVEL: CARVÃO MINERAL

O carvão mineral é um combustível fóssil amplamente utilizado ao redor do mundo a mais de vários séculos, sendo que a tendência é a continuidade de sua utilização no futuro próximo devido a sua relativa abundância e baixo preço (CUI et al., 2019). Em 2011, a energia baseada em carvão foi responsável por 40,6% da geração total de energia e deve representar em 2022 em torno de 36% (WANG et al., 2015; LIANG et al., 2019).

Segundo o EPE (2016), em 2013, o carvão mineral apresentou uma representatividade de 41,1% dos 23.391 TWh de eletricidade gerados no mundo, fazendo dele a principal fonte de energia, superando em quase duas vezes a participação do gás natural na matriz energética mundial, segundo em representatividade na matriz elétrica (EPE, 2016), conforme apresentado na Figura 1.

Figura 1- Participação das fontes da matriz elétrica mundial.



Fonte: Adaptado de EPE (2016).

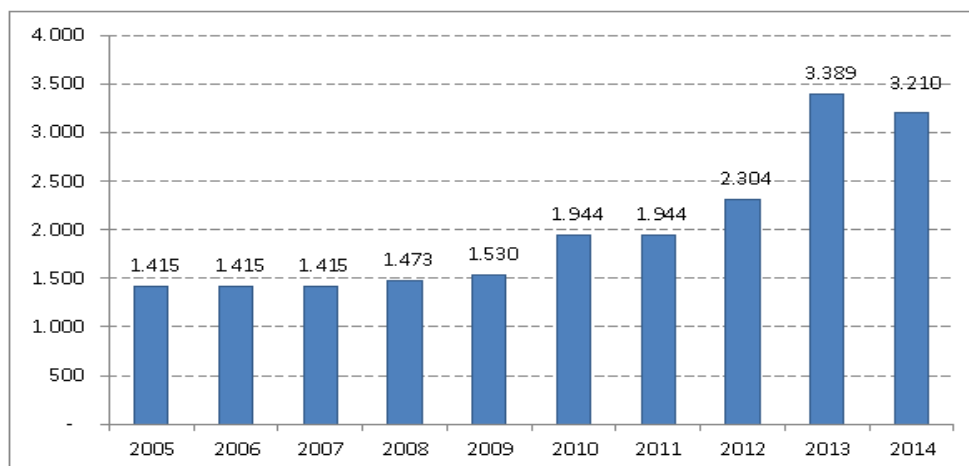
Desde 1971 a produção mundial total de carvão e o consumo cresceram mais de 150% (LIU; LIU, 2020). No cenário mundial podemos destacar a produção de carvão em países como os Estados Unidos e China, onde esse combustível apresentou uma representatividade de 30% e 70%, respectivamente, na geração de eletricidade (LIU; LIU, 2020, EPE, 2016). Os Estados Unidos apresentaram uma produção de 702,49 milhões de toneladas de carvão em 2017, já a China uma produção de 783 milhões de toneladas em 2012 (LIU; LIU, 2020, EPE, 2016). Todos esses números indicam que o carvão ainda é a principal fonte de energia do mundo para a promoção do desenvolvimento econômico (LIU; LIU, 2020).

Segundo o Atlas de Energia Elétrica do Brasil do ano 2008 e o Balanço Energético Nacional do ano 2020, as maiores jazidas de carvão mineral situam-se nos estados de Rio Grande do Sul e Santa Catarina e as menores no Paraná e São Paulo; estas reservas colocam ao Brasil no 10º lugar a nível mundial totalizando 32 bilhões de toneladas, correspondente ao 1% das reservas mundiais (ANEEL, 2008; EPE 2020). Do volume das reservas: 89,25% correspondem a Rio Grande do sul, 10,41% a Santa Catarina; 0,32% a Paraná e 0,02% ao estado de São Paulo (ANEEL, 2008). Outras pequenas reservas estão presentes nos estados do Amazonas, Pará, Pernambuco, Maranhão (EPE, 2016).

No cenário nacional pode-se dizer que no Brasil, o uso de carvão mineral representa pouco mais de 1,5% da matriz de energia elétrica, sendo que em 2007 foi responsável por 7,9 TWh a partir das usinas termelétricas que estão localizadas na região sul do país (ANEEL, 2008). De acordo com o Atlas de Energia Elétrica do Brasil (ANEEL, 2008), essa aplicação restrita é devido à forte participação dos recursos hídricos para a geração de energia, no entanto, o Brasil vem apresentando projetos de expansão ambiciosos para a diversificação da matriz energética nacional, o plano Decenal de Expansão de Energia Elétrica (PDEE 2006/2015 – MME/EPE, 2006) prevê a expansão do uso de carvão mineral no setor de energia. Esta tendência deve-se principalmente à existência de reservas significativas de carvão, sobretudo, no sul do país (HOFFMANN; SZKLO; SCHAEFFER, 2012).

A crescente necessidade de maiores opções na matriz energética do país fez com que o Brasil aumentasse sua capacidade instalada de geração a carvão nacional. A Figura 2 apresenta o histórico de capacidade instalada de geração de carvão no país (EPE, 2016).

Figura 2 - Capacidade instalada da geração a carvão no Brasil de 2005 a 2014 (MW).



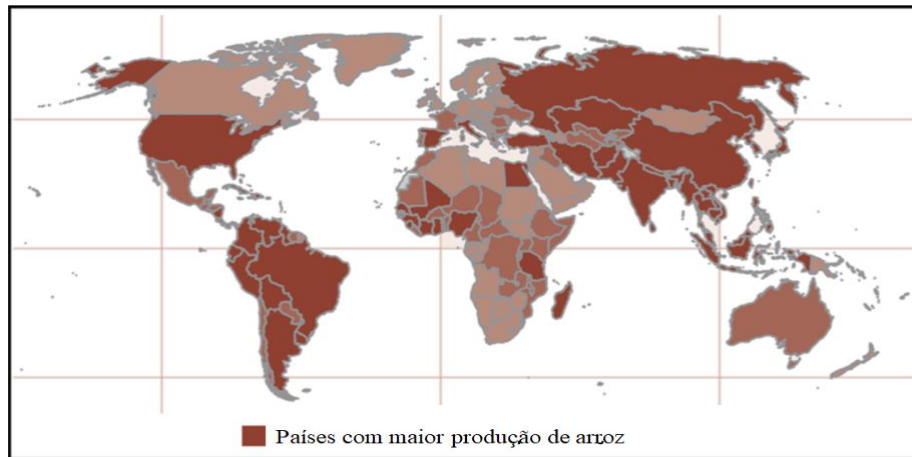
Fonte: EPE (2016).

Devido à maior facilidade logística as usinas de geração de energia proveniente do carvão mineral estão concentradas no sul do país, onde se encontram as maiores reservas. As principais usinas lá presentes são as usinas de Charqueadas, Presidente Médice, Figueira, Candiota (I, II e III), Porto Itaquí e Porto de Pecém (EPE, 2016).

2.2. BIOMASSA: CASCA DE ARROZ

A casca de arroz é um subproduto agrícola abundante, o qual está disponível em países produtores de arroz, tais como: China, Brasil, Índia, EUA, Bangladesh, Vietnã, Sudeste Asiático, Camboja e Mianmar (Figura 3).

Figura 3 - Maiores produtores de arroz no mundo em 2010.



Fonte: Adaptado de Pode (2016).

A cada quilo de arroz com casca colhido, teremos uma produção entre 0,41 e 3,96 kg de palha de arroz (*rice straw*), dependendo da variedade do arroz. A casca de arroz representa uma porcentagem na faixa de 20 a 33% do peso do arrozal. Dentre as diversas variedades da casca de arroz, a sua grande maioria apresenta composição com 11% de camadas de farelo, 20% de umidade relativa e 69% de endosperma amiláceo, também conhecido como arroz branqueado total. Isto significa que em um processo ideal de beneficiamento, a cada 1000 kg de arroz, teríamos uma produção de 200 kg de casca, 80 – 110 kg de farelo dependendo do grau de moagem e 680-730 kg de arroz moído ou arroz branco, dependendo da variedade (PODE, 2016).

No que diz respeito a produção em escala mundial de arroz, em 2014 foi alcançada uma produção igual a 1.482×10^8 toneladas (PODE, 2016). A Tabela 1 apresenta a produção

mundial de arroz, bem como as dez maiores posições por países nos anos de 2010 e 2014, tanto do arroz com casca quanto da casca de arroz. Dentre os maiores produtores mundiais de arroz podemos citar China, Índia e Indonésia, ocupando a primeira, segunda e terceira posição em produção, respectivamente, já o Brasil, aparece em nono lugar com uma produção de casca de arroz de 2.424.400 toneladas (Tabela 1).

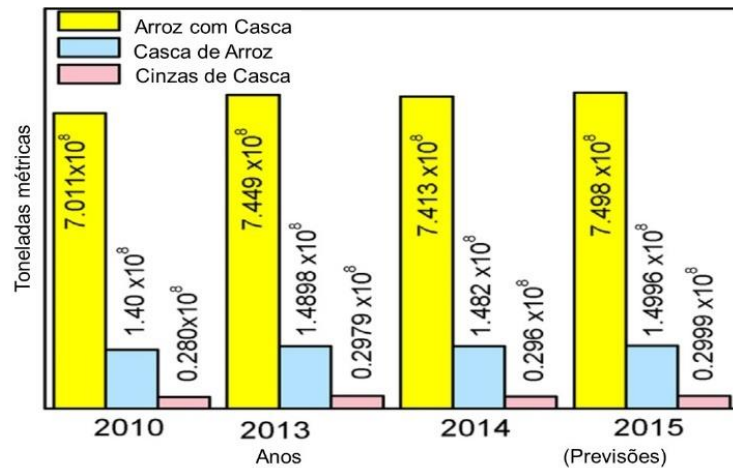
Tabela 1 - Maiores produtos de arroz em nível mundial.

Produção		Arroz com Casca (ton x 10 ⁶)		Casca de Arroz (ton x 10 ⁶)	
Nº	Pais\Ano	2010	2014	2010	2014
	Mundial	701,10	741,30	140,00	148,00
1	China	197,20	206,40	39,00	41,20
2	Índia	144,00	454,50	28,00	30,00
3	Indonésia	66,47	70,83	13,29	14,17
4	Bangladesh	50,06	51,54	10,01	10,31
5	Vietnã	40,01	44,99	8,00	9,00
6	Tailândia	35,58	34,29	7,12	6,86
7	Myanmar	32,58	28,90	6,52	5,78
8	Filipinas	15,77	18,85	3,15	3,77
9	Brasil	11,24	12,12	2,25	2,42
10	EUA	11,03	10,03	2,21	2,01

Fonte: Adaptado de Rome (2013).

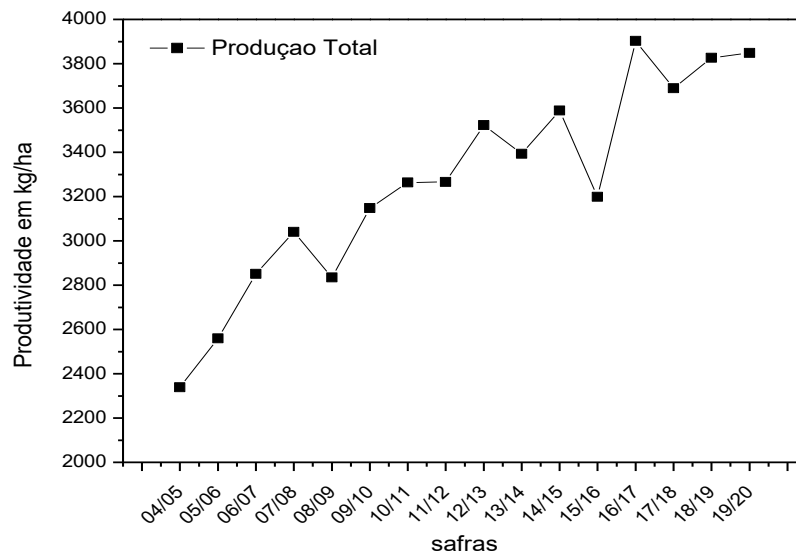
A Figura 4 apresenta a produção mundial de arroz, bem como de seus subprodutos (casca de arroz e cinza de casca de arroz), nos anos de 2010, 2013, 2014 e 2015. Quando observado o cenário brasileiro, de acordo com o décimo primeiro levantamento de agosto de 2020 da safra brasileira de grãos da CONAB (CONAB, 2020) a produção de arroz foi de 11,2 milhões de toneladas, 6,6% superior ao volume produzido na safra passada, sendo, 10,3 milhões de toneladas em áreas de cultivo irrigado e 0,9 milhão de toneladas em áreas de plantio de sequeiro. O relatório da companhia apresenta um levantamento da produção total de grãos em kg/ha no país a partir da safra 04/05, apontando para um constante crescimento desse setor em nosso país, assim como indica a Figura 5.

Figura 4 – Produção de arroz e seus subprodutos.



Fonte: Adaptado de Pode (2016).

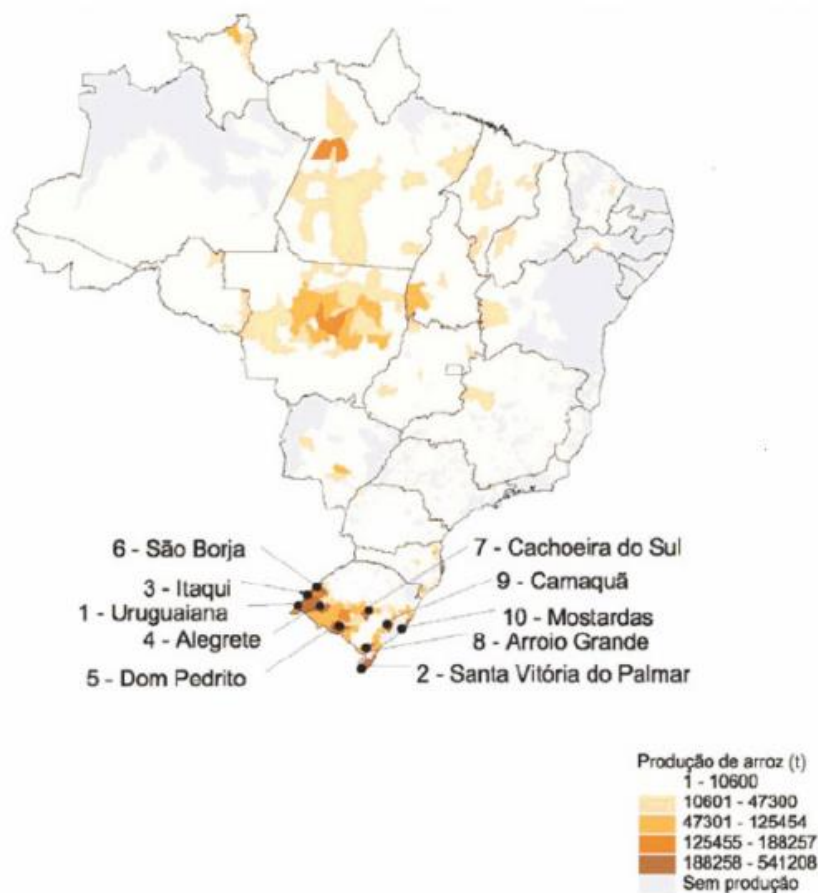
Figura 5 – Produção total de grão no Brasil em kg/ha.



Fonte: Adaptado de CONAB (2020).

De acordo com Almeida (2010), a distribuição da produção de arroz no território brasileiro é predominante na região sul, sendo Rio Grande do Sul o estado que mais produz este tipo de grão (Figura 6).

Figura 6 – Distribuição da produção de arroz no Brasil.



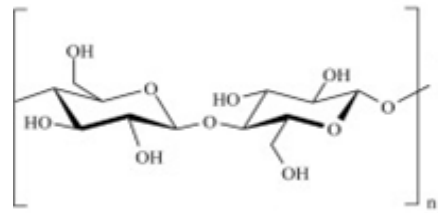
Fonte: Almeida (2010).

2.2.1 Composição química

A composição química da casca de arroz varia de acordo com o tipo de solo e condição de culturas, porém os componentes principais são: celulose, hemicelulose, lignina e minerais. De acordo com Almeida (2010) ao redor de 13 a 29% do total da casca de arroz é formada de sílica na forma hidratada.

Segundo Ying et al. (2020) a celulose pode ser classificada como: “um homopolímero cristalino ou amorfo que compõe várias cadeias lineares de unidades de glicose que se interligam por ligações glicosídicas” (Figura 7). Esse componente está presente na casca de arroz entre 40 a 60% em peso.

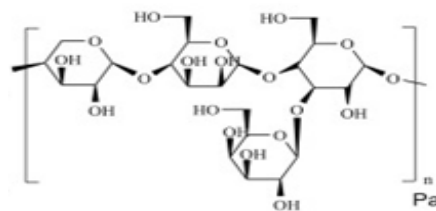
Figura 7 – Estrutura da celulose



Fonte: Ying et al. (2020).

A hemicelulose é classificada como: “heteropolímero amorfo composto por vários polissacarídeos (como xilano, xiloglucano, arabinoxilano, etc.)” a qual é apresentada na Figura 8 (YING et al., 2020). Esse componente está presente na casca de arroz entre 15 a 30% em peso.

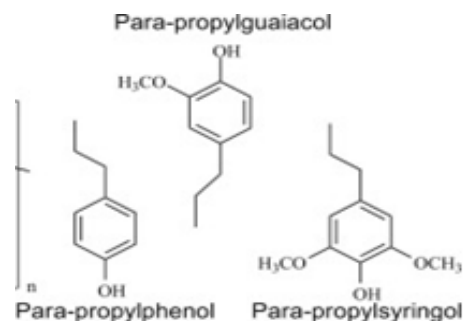
Figura 8 - Estrutura da hemicelulose.



Fonte: Ying et al. (2020).

Por fim a lignina é definida pelo autor como: “um heteropolímero amorfo complexo composto por três unidades de propilbenzeno (ou seja, p-propilfenol, p-propilguaiacol e p-propilsiringol) que se conectam por diferentes ligações de éter e carbono a carbono” e tem sua estrutura apresentada na Figura 9 (YING et al., 2020). Esse componente esta presente na casca de arroz entre 10 a 25% em peso.

Figura 9 - Estrutura da lignina.



Fonte: Ying et al. (2020).

A lignina é o componente mais estável e complexo, podendo apresentar maior relevância quanto ao efeito causado pelo processo de decomposição termoquímica. Uma maior quantidade de lignina implica em uma maior necessidade por energia de ativação (BURHENNE et al., 2013).

2.2.2 Impactos ambientais

De acordo com Almeida (2010), as atividades agrícolas e industriais produzem uma determinada quantidade de resíduos não inerentes aos objetivos da produção em si, sendo este o caso da casca de arroz, tendo em vista que a redução da geração de resíduos, apesar de prioritária é tecnicamente limitada, devido à ausência de técnicas de processamento e beneficiamento.

Apesar de estar muito presente nas produções agrícolas, a casca de arroz, vem sendo utilizada apenas em processos de baixo valor, como a reciclagem, reuso, descarte a céu aberto e/ou queima. Segundo Almeida (2010) a casca de arroz representa um resíduo volumoso a qual é disposto na natureza, na região sul do Brasil, sem valor comercial devido a suas características (dureza, fibrosidade e abrasidade) esta acaba sendo depositada em grandes áreas rurais. Segundo Ahmed et al. (2016), a casca de arroz é responsável pela movimentação de grande parte da economia, ocasionando empregos e desenvolvimento em áreas agrícolas, entretanto essa cultura gera impactos ambientais significativos. De acordo com Pode et al. (2016), o descarte em aterros ou campos abertos ocasiona problemas ambientais e de saúde humana devido à baixa massa específica aparente da casca de arroz. Os resíduos agrícolas não utilizados (como casca de arroz e palha de arroz) correspondem a aproximadamente 2,46 GtC/ano, representando cerca de um quarto das emissões globais de CO₂ de combustíveis fósseis. Prática costumeira de descarte desses subprodutos, como descarte em local aberto ou queima, ocasiona a emissão de carbono para a atmosfera (AHMED et al., 2016).

Diante esse problema, uma solução viável é a utilização de processos de pirólise para produção de biocombustíveis, os quais possam ser inseridos em sistemas energéticos, sendo que o uso de *biochar* poderia reduzir as emissões de GEE.

2.3 PROCESSO DE PIRÓLISE

No sentido de aumentar nossas fontes energéticas renováveis, processos termoquímicos,

como, pirólise, torrefação e gaseificação, vem ganhando atenção para converter biomassa em biocombustível. Em particular, a pirólise ganhou domínio pela conversão de biomassa em importantes produtos *biochar* (sólido), bio-óleo (líquido) e gás pirolítico (mistura de gases de CO, CO₂, H₂ e CH₄) (EMBRAPA, 2018).

Seu nome é bem conveniente, pois deriva dos termos gregos “piro”, que significa “fogo” e “lise”, que significa “quebra”. Assim, a pirólise pode ser definida como “quebra pelo fogo/temperatura”. Deve ser ressaltado que a temperatura para ocorrer o processo pirolítico é definida em função dos produtos desejados (EMBRAPA, 2018).

Li et al. (2020), definem a pirólise como um processo de decomposição térmica da biomassa submetida a uma atmosfera inerte que normalmente é de nitrogênio sendo convertida em moléculas menores e voláteis. Os principais produtos da pirólise são os componentes voláteis (condensáveis e não condensáveis) e o *biochar*.

Um processo pirolítico, atua de diferentes maneiras em cada componente lignocelulósico, ocasionando diferentes mecanismos de reação, produzindo *biochar*, bio-óleo e gás pirolítico (FOONG et al., 2020). Devido a diferenças estruturais, morfológicas e químicas a celulose, hemicelulose e lignina apresentam diferentes faixas de decomposição térmica. Segundo Vieira (2018), é possível se determinar as temperaturas de decomposição dos principais componentes de uma biomassa através da análise termogravimétrica. A análise das curvas TG/DTG da casca de arroz nos fornece a temperatura aproximada de decomposição termoquímica da hemicelulose, celulose e lignina, sendo possível assim avaliar o comportamento do combustível em condições de queima e de pirólise, predizendo seu comportamento no ensaio real.

O processo de pirólise vem tomando grande notoriedade de estudos no que se refere à decomposição térmica de materiais em atmosfera inerte, sendo amplamente divulgada como uma possível plataforma de produção de combustíveis e produtos químicos tendo como base os resíduos tais como: pneus, plástico, lixo orgânico, biomassa e resíduos de biomassas (LI et al., 2020).

Diferentes fatores influenciam no processo de pirólise, como por exemplo, razão de aquecimento, tempo de reação, temperatura do processo, tamanho da partícula e vazão do gás de arraste. Atuar nesses parâmetros é de fundamental importância na otimização da eficiência, da economia e do aumento de escala do reator de pirólise (SINGH; CHAKRABORTY; MONDAL, 2020).

2.3.1 Produtos da pirólise

Como dito anteriormente, o processo de pirólise produz três tipos de produtos, sendo: produto sólido chamado de *biochar*, produto líquido chamado de bio-óleo e produto gasoso chamado de gás pirolítico. A continuação se fará uma breve descrição a respeito de cada produto.

2.3.1.1 Produto sólido: *biochar*

Segundo Kan; Strezov; Evans (2016), o biochar pode ser considerado como o principal produto da pirólise lenta, esse produto sólido contém sólidos orgânicos não convertidos e resíduos carbonosos produzidos a partir da decomposição parcial ou completa de componentes de biomassa, bem como uma fração mineral.

As propriedades do biochar variam de acordo com o tipo de pirólise conduzida para sua obtenção. Entretanto, o biochar produzido normalmente tem as seguintes características:

- 1) alto valor de PCS (20-36 MJ/kg);
- 2) alto teor de carbono (na faixa de 53% a 96%);
- 3) alto rendimento (30-90% em peso).

Isto torna o biochar atrativo para diversas aplicações, podendo substituir até mesmo o carvão mineral em diversos processos. O biochar é útil para aquecimento térmico, co-firing em usinas de carvão e como fertilizante e condicionador do solo, podendo também fornecer sequestro de carbono atmosférico (HOSSAIN; DAVIES, 2013).

2.3.1.2 Produto líquido: bio-óleo

O produto líquido do processo de pirólise é chamado de bio-óleo, entretanto também é conhecido como: líquido de pirólise, alcatrão de pirólise, bio-bruto, líquido de madeira, óleo de madeira ou destilado de madeira (KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

A composição química do bio-óleo é: água (5-35% em peso) e centenas de compostos orgânicos, como ácidos, álcoois, cetonas, aldeídos, fenóis, éteres, ésteres, açúcares, furanos, alcenos, compostos de nitrogênio e oxigenados diversos, bem como partículas sólidas (KAN; STREZOV; EVANS, 2016). É importante salientar que a composição química do bio-óleo

pode sofrer alterações químicas durante seu período de armazenamento, por ser um material de altamente reativo (QI, 2007).

O poder calorífico superior (PCS) do bio-óleo se encontra em uma faixa moderada, variando entre 5 e 20 MJ/kg, se comparado com os combustíveis usuais (variando de 42–45 MJ/kg). Isso se deve ao elevado teor de oxigênio presente em sua composição, na faixa de 35 – 40% em peso (KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

2.3.1.3 Produto gasoso: gás pirolítico

O terceiro produto da pirólise, o gás pirolítico, é o produto não condensável obtido durante o processo de pirólise, geralmente descartado. Sua composição varia com os parâmetros do processo, bem como com a biomassa utilizada, mas basicamente é encontrado nesse produto: CO₂, CO, NOX, hidrogênio (H₂), hidrocarbonetos com baixo teor de carbono (CH₄, etano (C₂H₆), etileno (C₂H₄), propano (C₃H₈), amoníaco (NH₃), óxidos (SO_x) e alcoóis de baixo teor de carbono (HOSSAIN, DAVIES, 2013 e KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

Segundo Kan; Strezov; Evans (2016) o gás pirolítico apresenta um poder calorífico inferior (PCI) que varia na faixa de 10 e 20 MJ/Nm³, por outro lado Liu (2017) indica que o PCI do gás natural é 37 MJ/Nm³. Devido às diferenças do gás natural, antes da utilização do gás pirolítico são necessários tratamentos de modo a eliminar os elementos indesejáveis nele presente (alcatrão, poeira/aerossóis, metais pesados evaporados, vapor, HCN, NH₃ e H₂S) (KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

2.3.2 Tipos de pirólise

Segundo Kan; Strezov; Evans (2016), os principais processos de pirólise da biomassa podem ser classificados como pirólise rápida, pirólise intermediária e pirólise lenta (convencional) diferindo entre si quanto à produção de seus produtos. Alguns outros processos de pirólise podem ser realizados mediante os principais, como a pirólise catalítica (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). Na Tabela 2 podemos apreciar cada tipo de pirólise com suas características, devido basicamente a seus parâmetros de processo.

Tabela 2 – Principais tipos de pirólise da madeira.

Parâmetros do processo	Tipos de pirólise		
	Lenta	Intermediaria	Rápida
Razão de aquecimento (°C/min)	<100	0,1 - 10	Até 1000
Temperatura de reação (°C)	300-700	500-650	850-1250
Tempo de residência (s)	1500-1800	300-1000	0,5-10
Biochar (%)	20-35	15-25	12-25
Bio-óleo (%)	15-30	40-60	50-70
Gás pirolítico (%)	10-35	20-30	10-20
Referências	Demiral; Şensöz (2006); Tripathi; Sahu; Ganesan,(2016), Kan; Strezov; Evans, 2016)	Tripathi; Sahu; Ganesan,(2016); Yang et al.,(2017)	Bridgwater (2003), Bridgwater (2011); Tripathi; Sahu; Ganesan,(2016)

Fonte: Adaptado de Vieira (2018).

A pirólise lenta, também conhecida como carbonização, vem sendo utilizada para a produção de carvão vegetal ou *biochar*. Suas características envolvem longo tempo de residência, temperatura baixa (na faixa entre 300 – 700°C) e a aceitação de uma ampla gama de tamanhos de partícula (5 – 50 mm). O fato de que a decomposição da biomassa ocorrer de maneira lenta, devido à baixa razão de aquecimento, proporciona tempo suficiente para reações de despolimerização maximizando os rendimentos do produto sólido (KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

A pirólise intermediaria busca alcançar uma produção equivalente entre os produtos sólidos e líquidos (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016). As condições de operação se encontram entre aquelas utilizadas para os processos lento e rápido, com uma faixa de temperatura entre 500 e 650°C e um tempo de residência da biomassa entre 300 e 1000 s. Devido às condições operacionais o processo de pirólise intermediaria inibe a formação de alcatrões de alto peso molecular e produz *biochar* seco que é indicado para utilização agrícola ou para geração de energia juntamente com bio-óleo de alta qualidade (YANG et al., 2017). Segundo Yang et al. (2017) as porcentagens de processamentos dos produtos podem variar de acordo com as condições iniciais de processamento e a matéria prima utilizada.

Uma das vantagens da pirólise intermediaria em relação à pirólise rápida está no fato do bio-óleo proveniente da pirólise intermediaria poder ser utilizado em caldeiras e motores

diretamente, devido sua menor quantidade de alcatrão (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016).

A pirólise rápida é caracterizada por altas taxas de aquecimento e baixo tempo de residência (0,5 – 10 s, usualmente inferior a 2 s). O rendimento do bio-óleo para esse tipo de pirólise se encontra na faixa entre 50 – 70% em peso (KAN; STREZOV; EVANS, 2016). Tripathi; Sahu e Ganesan (2016) encontraram rendimentos para produtos de pirólise rápida nas faixas de 60 – 75% de bio-óleo, 15 – 25% de *biochar* e 10 – 20% de produtos gasosos não condensáveis. A pirólise rápida tem como objetivo o maior rendimento na produção de bio-óleo em detrimento da produção de *biochar* se comparado com a pirólise lenta e intermediária.

2.3.3 Pirólise lenta da casca de arroz

Uma breve revisão da literatura sobre pirólise lenta da casca de arroz foi realizada de modo a se obter parâmetros comparativos que foram validados por estudos de diferentes autores.

Vieira et al. (2020) utilizaram um reator de leito fixo para avaliar a influência dos parâmetros do processo de pirólise lenta no rendimento de *biochar* da casca de arroz. Para essa análise foi utilizado a metodologia Taguchi (L9), variando quatro parâmetros em três níveis diferentes: temperatura (T) de 300, 400 e 500 ° C; razão de aquecimento (β) de 5, 10 e 20 ° C/min; massa de casca de arroz (m) de 125, 250 e 500g e tempo de residência (t) de 3600, 5400 e 7200s. Além disso, foram utilizadas técnicas físico-químicas para avaliação do potencial energético do processo. Os resultados apontam para uma maior produção de *biochar* (37,71% em peso) com os parâmetros estabelecidos: $\beta = 20 \text{ }^\circ \text{C} / \text{min}$, $T = 300^\circ \text{C}$, 500g de biomassa e $t = 5400\text{s}$. Entretanto, um maior poder calorífico (23,41MJ/kg) foi obtido com: $\beta = 10 \text{ }^\circ \text{C} / \text{min}$, $T = 500 \text{ }^\circ \text{C}$, 125g de biomassa e $t = 5400\text{s}$. Os resultados demonstram que a temperatura é o parâmetro mais significativo quando se trata de pirólise lenta. Por fim, a pesquisa aponta que é tecnicamente viável obter ganhos de energia através do processo de pirólise lenta da casca de arroz.

Huang et al. (2013) realizaram o processo de pirólise lenta para observar a influencia da taxa de injeção de gás de arraste (nitrogênio) e taxa de alimentação da casca de arroz na produção de produtos da pirólise (*biochar*, gás pirolítico e bio-óleo). O teste foi condizido com razão de aquecimento de 50°C/min a uma temperatura de 300°C sendo mantida por até 1 hora. O resultado de maior rendimento do *biochar* (em torno de 30% em massa) foi obtido

com uma taxa de injeção de gás de arraste e taxa de alimentação da casca de arroz iguais a 40 L/min e 10 g/min, respectivamente.

Cai et al. (2018) indicaram que a casca de arroz tem uma perda de peso significativa entre 280 – 300°C. Os rendimentos energéticos diminuíram com o aumento da temperatura de torrefação e pirólise lenta. Quando temperaturas de 280 – 300°C foram aplicadas, o poder calorífico superior (PCS) da casca de arroz passou de 17,07 para 18,68 MJ/kg. Os autores indicaram que a hemicelulose foi o material mais reativo no processo de devolatilização sendo que a temperatura de degradação da celulose ocorreu em 250 – 345°C.

Pinto; Miranda; Costa (2016) estudaram os rendimentos para os produtos da pirólise da casca e palha de arroz misturados com diferentes resíduos plásticos (polipropileno, poliestireno e polietileno) focando sobre a produção de bio-óleo. Os parâmetros do processo de pirólise foram: taxa de aquecimento entre 5 – 6°C/min, granulometria da casca de arroz entre 2 – 3 mm, nitrogênio como gás de arraste e volume de 1 dm³. Os resultados indicam que com o aumento da porcentagem de resíduos de arroz (casca e palha) houve uma redução na produção de bio-óleo. A maior rentabilidade do bio-óleo (65%) foi obtida com proporção de 20% de casca de arroz, os demais produtos tiveram 13 e 22% de rentabilidade (*biochar* e gás pirolítico, respectivamente).

Os estudos analisados oferecem importantes parâmetros para o processo de pirólise lenta da casca de arroz, de modo a obter maiores rendimentos do *biochar* produzido, bem como melhores características térmicas desse subproduto. Além do mais, a revisão sobre esse assunto indica poucos estudos a respeito da pirólise lenta da casca de arroz com foco na obtenção de *biochar*. Esse fato aponta para possibilidade de desenvolver um estudo na fronteira do conhecimento acerca da pirólise lenta da casca de arroz.

2.4 PROCESSOS DE *CO-FIRING*

A atual busca pela mitigação de uma possível crise energética em nosso futuro aumentou a busca por fontes de energia renovável, com isso o foco em processos termoquímicos capazes de produzir energia limpa vem crescendo (BHUIYAN; NASER, 2016). As fontes de energia renovável têm papel fundamental nesse processo por serem neutras quanto à emissão de CO₂.

A utilização de energia proveniente de biomassa tem contribuição significativa no setor de energia renovável utilizada atualmente (BARNES, 2015). Quando comparados com os combustíveis mais tradicionais de origem fóssil, uma unidade mássica de biomassa elimina menos dióxido de carbono (CO₂) que uma unidade mássica de combustível fóssil

(SONDREAL et al., 2001).

Entretanto o sistema de combustão com biomassa pura apresenta baixa eficiência, considerando que a biomassa apresenta alto teor de umidade, disponibilidade sazonal, baixo PCS e baixa densidade (CORRE et al., 2015 e LI et al., 2015). Uma maneira de solucionar esses problemas é a utilização da técnica conhecida como *co-firing* de biomassa, ou seja, a queima da mistura carvão / biomassa (LI et al., 2015). O processo de *co-firing* de carvão e biomassa é apontado por Corre et al. (2015) como uma promissora tecnologia de baixo custo e eficiente para aumentar a participação de fontes renováveis nos sistemas de combustão.

O processo de *co-firing* biomassa é apontado por Bhuiyan; Blicblau; Naser (2017), como uma técnica que busca auxiliar na produção de energia de maneira sustentável. O processo de *co-firing* consiste na queima de um combustível não renovável (como carvão mineral e gás natural) com um combustível secundário renovável (como a biomassa) (VERMA et al., 2017). Essa tecnologia é considerada como uma das opções mais atraentes para utilização de resíduos provenientes da agricultura, apresentando vantagens ambientais e econômicas (VERMA et al., 2017). Huang et al. (2019) salientam a relevância do processo de *co-firing* de carvão / biomassa, uma vez que, auxilia diretamente na redução da emissão de CO₂, tendo em vista que é um processo que apresenta neutralidade de carbono.

O sistema de *co-firing* faz uso da infraestrutura presente nos sistemas de combustão que tem como fontes energéticas combustíveis fósseis, dessa maneira o investimento para sua implementação é relativamente baixo. Com isso essa tecnologia se apresenta como um dos processos mais econômicos disponíveis para redução significativa de CO₂ (VAN LOO; KOPPEJAN, 2012).

Madanayake et al. (2017) indicaram a possibilidade de melhoramento das características de reatividade e ignição da mistura carvão / biomassa, em um processo de *co-firing*, devido a maior volatilidade da biomassa se comparada ao carvão puro. O estudo de Andric et al. (2015), apontam que uma adição de 20% de biomassa á mistura carvão / biomassa, pode representar uma redução de 18% nas emissões de CO₂ (podendo variar com o tipo de matéria prima utilizada no processo). A busca por combustíveis capazes de reduzir as emissões de GEE (como, CO₂, NO_x e SO_x) gera uma forte tendência para aumentar a utilização de processos de *co-firing* (GALINA et al., 2018b). Entretanto, o processo de *co-firing* de carvão / biomassa apresenta dificuldades, como previstas no trabalho de Madanayake et al. (2017). Os problemas causados no processo são provenientes, principalmente, das diferenças nas propriedades entre o carvão e a biomassa.

De modo a minimizar as implicações desse processo, técnicas de pré-tratamento da

biomassa, como lixiviação, torrefação, pirólise, densificação mássica e moagem, são utilizadas com sucesso (MADANAYAKE et al., 2017).

A biomassa apresenta alto teor de álcalis, que pode ocasionar diversos problemas relacionados a cinzas (MADANAYAKE et al., 2017). Os metais alcalinos e alcalino-terrosos (como, cloretos, sulfatos de potássio e cálcio) reagem com outros componentes inorgânicos não metálicos para produzir compostos formadores de depósitos. Esses componentes ocasionam incrustações de superfície que impede a transferência de calor reduzindo o desempenho dos sistemas de combustão (DEGEREJI et al., 2012). Além do mais a presença de cloro e enxofre, na biomassa, resulta em produtos ácidos durante o processo de combustão causando corrosão acelerada de superfícies de metais dentro dos sistemas de combustão (MADANAYAKE et al., 2017).

No que confere às propriedades físicas, a biomassa apresenta uma concentração de umidade mais elevada e densidade energética mais baixa que o carvão (DEMIRBAS, 2003). Para os processos de *co-firing* é desejável que se tenha propriedades físicas da mistura próximas, tornando o processo viável nas usinas convencionais. A baixa densidade energética da biomassa resulta em baixas taxas de queima, tornando problemática a queima da mistura carvão / biomassa (HUGHES et al., 1998). A Tabela 3 apresenta uma comparação entre as propriedades da biomassa e do carvão.

Tabela 3 – Diferentes propriedades entre biomassa e carvão.

Propriedades	Biomassa	Carvão mineral
Densidade do combustível (kg/m ³)	~500	~1300
Tamanho da partícula (mm)	~3	~100
PCS (MJ/kg)	16	25
Umidade (% de combustível)	6,5 ± 0,8 (madeira de carvalho) / 7,3 ± 1 (palha de trigo)	4.8 ± 2.6

Fonte: Adaptado de Dermirbas (2003).

As técnicas de pré-tratamento atuam de modo a melhorar as propriedades da biomassa, aproximando-as em diversos aspectos das propriedades do carvão mineral. Os benefícios de cada técnica de pré-tratamento são apresentados no Quadro 1.

Quadro 1 - Benefícios das técnicas de pré-tratamento.

Técnica de pré-tratamento	Benefícios
Lixiviação	Reduz a concentração sódio, potássio e cloro; reduz o conteúdo total de cinzas; aumenta a temperatura de fusibilidade das cinzas e aumenta o PCS. Portanto, reduz os problemas de escória/incrustação durante a combustão.
Pirólise/Torrefação	Redução de umidade e teor de cloro; aumento no valor de PCS; aumenta a hidrofobicidade; melhora as características de moagem; melhora a fluidez e as características de manuseio; aumenta a área de superfície total das partículas – possibilitando maior eficiência de combustão.
Densificação mássica	Aumenta a densidade energética; reduz o teor de umidade e aumenta a homogeneidade em relação ao tamanho e estrutura. Portanto, reduz os custos de transporte, armazenamento e manuseio.
Moagem	Melhora a característica da mistura; aumenta a área de superfície total das partículas. Conseqüentemente, aumenta a eficiência de combustão.

Fonte: Adaptado de Madanayake et al. (2017).

2.4.1 *Co-firing* de misturas carvão / *biochar* (C/B)

Uma breve revisão da literatura sobre *co-firing* da mistura carvão / *biochar* foi realizada de modo a se obter parâmetros comparativos que foram validados por estudos de diferentes autores.

Eddings; Mcavoy; Coates (2017) realizaram uma comparação entre o processo de *co-firing* com três misturas diferentes entre carvão pulverizado e madeira bruta (sem tratamento), madeira torrificada e *biochar* da pirólise de madeira. Todas as misturas foram investigadas com proporções de 5, 10 e 20% de combustível secundário. Os resultados apontam que a mistura de 20% de *biochar* e 20% de madeira torrificada apresentam melhores características de combustão se comparados com a madeira bruta (sem tratamento).

Liu et al. (2016) realizaram um estudo de modo a comparar as características do bambu e do *biochar* do bambu para o processo de *co-firing*. A temperatura de pirólise para obtenção do *biochar* foi de 800°C com razão de aquecimento de 20°C/min, nitrogênio foi utilizado com vazões de 20, 40 e 60 mL/min. Os resultados apontam para um melhor processo do *co-firing* do carvão / *biochar* do bambu, se comparado com o *co-firing* carvão / bambu natural. A mistura com o *biochar* rendeu melhores características de combustão, como, menor teor de umidade e voláteis, maior densidade de energia, queima mais estável e uma maior eficiência

de combustão. Além de apresentar baixo teor de enxofre e nitrogênio, o que ajuda a diminuir a emissão de poluentes.

Ndibe; Maier; Scheffknecht (2014) investigaram as características do processo de *co-firing* com *biochar* de abeto e carvão betuminoso. Previamente foram realizados testes com as matérias primas puras a fim de gerar dados para comparação. Para se realizar a comparação levou-se em consideração o perfil de temperatura do gás, a temperatura de *burn-out* e características de emissões do processo de *co-firing*. O estudo conclui, através dos dados experimentais, a maior viabilidade para uso de *biochar* de abeto em detrimento do abeto natural, além dos pontos de comparação citados esse tem a capacidade de diminuir a emissão de gases, como NO_x e SO_x .

Liu; Balasubramanian (2013) investigaram as características térmicas do processo de *co-firing* de madeira com fibra de coco e madeira e *biochar* de fibra de coco. Para o processo de pirólise foram utilizados como parâmetros, argônio como gás de arraste, temperatura de processo de 350°C , mantido por 20 minutos, com uma razão de aquecimento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$. Os resultados foram analisados mediante os gráficos TG/DTG, sendo possível observar que a mistura com o *biochar* apresenta melhor qualidade de combustível em relação à fibra de coco natural. Em comparação com a fibra de coco natural, a combustão dos *biochar* deslocou-se para uma temperatura mais elevada e ocorreu em zonas de temperatura contínua, sendo que o *biochar* foi responsável por aumentar a reatividade da mistura. Além do mais a presença do *biochar* ocasionou um aumento do *burnout* total, encurtou o tempo de combustão e aumentou a taxa de perda máxima de peso, indicando aumento na eficiência de combustão.

Por último a continuação se fez uma revisão dos artigos encontrados na literatura, sobre *co-firing* entre carvão e *biochar* derivado da casca de arroz.

O estudo de Yousaf et al. (2017) teve a produção de *biochar* (casca de arroz) com temperatura de produção de 300 , 500 e 700°C . As misturas foram na proporção de 20 e 50%, sendo investigados a retenção e volatilização no processo de *co-firing*. Os resultados apontam uma melhora da eficiência de combustão e das características térmicas para a mistura com 50% *biochar* na mistura carvão / *biochar* quando comparado com a combustão do carvão e *biochar* puros. Também pode ser observado um menor rendimento de fuligem, emissão de CO_2 e carbono não queimado presente nas cinzas. Por fim, a pesquisa conclui que o processo de *co-firing* da mistura carvão / *biochar* é uma opção adequada no uso de sistemas de geração de energia a carvão, buscando alcançar a produção de energia limpa.

Huang et al. (2013) realizaram o estudo dos impactos ambientais e os benefícios de abastecimento realizados por um processo de *co-firing* de *biochar* (casca de arroz) utilizado

com o propósito de gerar eletricidade. O processo de *co-firing* objetivando geração de energia, apresenta possibilidade de redução de impacto em cinco categorias: ocupação terrestre, aquecimento global, eco-toxicidade da água e terrestre e energia não renovável. Os resultados apontam que uma taxa de *biochar* de 10 e 20% em processos de queima pode significar uma redução de 4,32 e 4,68 toneladas métrica de CO₂ eq/ha/yr, respectivamente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

3.1.1 Carvão mineral

O carvão mineral (Figura 10) é procedente da mina Fontanella (situado em Treviso/SC), fornecido pela Carbonífera Metropolitana de Criciúma-SC, com denominação CE4500 (apresenta poder calorífico superior de 4500 kcal/kg). O material provido pelo Núcleo de Engenharia Térmicas e Fluidos (NETeF – USP São Carlos) apresenta granulometria aberta, necessitando de pré-tratamento (peneiramento) anterior ao desenvolvimento dos testes. A composição do carvão mineral é apresentada na Tabela 4.

Figura 10 - Carvão Mineral CE4500.



Fonte: Produção do próprio autor. FAPESP 2018/00362-3 (2018).

Tabela 4 - Análise elementar do carvão mineral (% massa, base seca).

Elementos	Carvão
Carbono	54,96
Hidrogênio	3,36
Nitrogênio	1,07
Oxigênio*	0,76
Enxofre	1,18
Cloro	0,17

Nota: *obtido por diferença [100%-(U+C+A.E.)]; nd: não determinado; (GALINA et al., 2018a).

Fonte: Vieira (2018).

3.1.2 Casca de arroz

A casca de arroz (Figura 11) foi escolhida como combustível renovável para receber um processo de densificação energética (pirólise lenta) e posteriormente ser usada no processo de *co-firing*. O material foi escolhido devido a sua produção significativa na região do Vale do Paraíba (região de desenvolvimento do projeto). Somado a isso temos o fato de outros projetos desenvolvidos por alunos de pós-graduação do LC₃ (Laboratório de Combustão e Captura de Carbono) também utilizarem essa biomassa. A composição elementar da casca de arroz é apresentada na Tabela 5.

Figura 11 - Casca de arroz *in natura*



Fonte: Produção do próprio autor. FAPESP 2018/00362-3 (2018).

Tabela 5 - Análise elementar da casca de arroz (% massa, base seca).

Análise	Casca de Arroz
Carbono	31,39
Hidrogênio	3,39
Nitrogênio	0,35
Oxigênio*	43,40
Enxofre	nd
Cloro	nd

Nota: *obtido por diferença [100%-(U+C+A.E.)]; nd: não determinado; (VIEIRA, 2018).

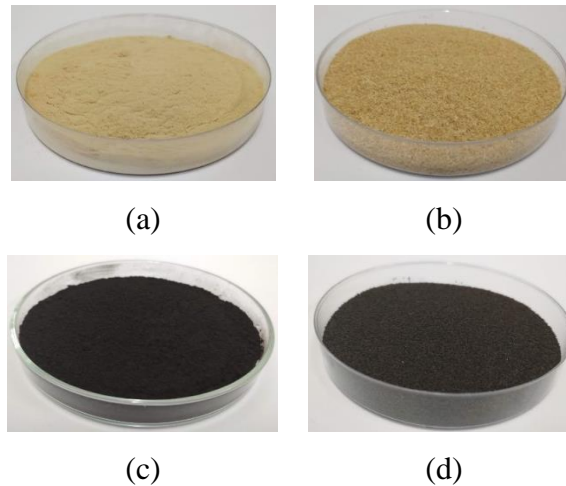
Fonte: Vieira (2018).

3.1.3 Preparação dos materiais

Para realizar a caracterização físico-química, foi necessário realizar um pré-tratamento da biomassa e carvão, buscando obter materiais mais homogêneos, para isso foi necessário à

realização de moagem e peneiramento. Na caracterização foram utilizados dois tamanhos médios de partículas para ambos os materiais, sendo 68,5 μm e 462,5 μm (Figura 12), obtidos pelas peneiras ASTM 230-200 e ASTM 40-35, respectivamente.

Figura 12 - Amostras de casca de arroz: nas granulometrias médias de (a) 68,5 μm e (b) 462,5 μm . Amostras de carvão mineral nas granulometrias médias de (c) 68,5 μm e (d) 462,5 μm .



Fonte: Produção do próprio autor. FAPESP 2018/00362-3 (2018).

3.2. ENSAIOS DE PIRÓLISE LENTA

O ensaio de pirólise lenta foi realizado em duplicata num reator de leito fixo (Figura 13) disponível no LC₃ a qual consta de uma parte quente e outra parte fria que se refere ao condensador.

Figura 13 - Reator de leito fixo



Fonte: Produção do próprio autor. FAPESP 2018/00362-3 (2018).

Os ensaios foram realizados utilizando uma massa de 125 g de casca de arroz natural, tendo em vista as limitações técnicas de abastecimento do equipamento (que precisa apresentar pelo menos 1/3 de sua capacidade ocupada). Baseado no trabalho de Li et al. (2020) foi definido uma taxa de aquecimento de 10°C/min, desde a temperatura ambiente até 400°C e manteve-se esta temperatura por 30 min, em uma atmosfera inerte de nitrogênio como gás de arraste na vazão de 100 mL/min.

O balanço de massa do processo de pirólise lenta é definido pela equação (1), o balanço é definido pela proporção entre massa (m) inicial de biomassa, massa de bio-óleo, gás pirolítico e *biochar*.

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

3.2 ENSAIOS DE CO-FIRING

3.2.1 Preparação das misturas de carvão / *biochar*

Para avaliar a influência do *biochar* na mistura com carvão no *co-firing*, foram preparadas diversas misturas com diferentes frações mássicas, indicado na Tabela 6.

Tabela 6 - Fração mássica dos combustíveis na mistura carvão / *biochar*.

Carvão (%)	<i>Biochar</i> (%)
0	100
25	75
50	50
75	25
100	0

Fonte: Produção do próprio autor. FAPESP 2018/00362-3 (2018).

3.2.2 Ensaios de *co-firing* das misturas carvão / *biochar*

Os ensaios de *co-firing* das misturas *carvão / biochar* foram conduzidos através da balança termogravimétrica. Os ensaios foram realizados em atmosferas de combustão, isto é, utilizando ar sintético como gás de arraste, com vazão de 100 mL/min. As amostras,

previamente misturadas foram submetidas ao aquecimento controlado desde a temperatura ambiente até 700°C, com aquisição de dados a partir de 30°C, utilizando uma razão de aquecimento (β) de 10°C/min no intuito de realizar a análise térmica para cada mistura.

3.3 ÍNDICES DE COMBUSTÃO DAS MISTURAS CARVÃO / *BIOCHAR*

3.3.1 Sinergismo

A caracterização através do índice de sinergismo nos traz a demonstração da integração química entre os componentes de uma determinada mistura. Esse índice é obtido utilizando os dados provenientes dos testes termogravimétricos. A curva DTG teórica das misturas (DTG_{teo}) é obtida por meio das curvas DTG experimental de cada material puro, como indicado na equação (2).

$$DTG_{teo} = X_c DTG_c + X_b DTG_b \quad (2)$$

onde temos a DTG_c como taxa de perda de massa do carvão mineral puro; a DTG_b como a taxa de perda de massa do *biochar* puro; a X_c como a proporção mássica do carvão puro, e X_b como a proporção mássica do *biochar* puro.

Um modo de quantificar o efeito sinérgico é através da diferença entre as curvas DTG experimental (DTG_{EXP}), a qual é obtida pelos ensaios na balança termogravimétrica e a curva DTG teórica (DTG_{TEO}), obtida através da equação 2. A magnitude desse efeito pode ser calculada através do erro relativo de ambas as curvas DTG (equação 3).

$$\Delta DTG_{ERRO} = \left| \frac{DTG_{EXP} - DTG_{TEO}}{DTG_{EXP}} \right| * 100 \quad (3)$$

3.3.2 Índice de queima

O índice de queima (S) pode ser utilizado para determinar de forma ampla o comportamento térmico de um combustível sólido num processo de combustão. Esse índice pode ser determinado através de dados termogravimétricos, aplicando a equação (4).

$$S = \frac{DTG_{MAX}DTG_{MÉDIO}}{T_i^2 T_b} \quad (4)$$

onde DTG_{MAX} e $DTG_{MÉDIO}$ são a taxa de perda de massa máxima e a taxa de perda de massa média, respectivamente. T_i e T_b são as temperaturas de ignição e *burnout*, respectivamente. O resultado apresentado por esse índice representa o desempenho da decomposição térmica de um determinado combustível, seja ele puro ou uma mistura, quanto maior o índice S melhor a decomposição térmica do combustível analisado.

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.4.1 Comportamento térmico

A caracterização do comportamento térmico da biomassa possibilitou a realização de uma avaliação comparativa entre as diferentes granulometrias, permitindo desse modo escolher aquela com maior potencial para obtenção do produto da pirólise de interesse (*biochar*). As informações necessárias podem ser facilmente obtidas de forma simples através de técnicas de análise térmica, dando ênfase para a análise termogravimétrica (TG) e a análise termogravimétrica derivada (DTG) (NDIBE; MAIER; SCHEFFKNECHT, 2014).

Os ensaios termogravimétricos permitem avaliar o comportamento térmico de diferentes matérias primas utilizadas como combustíveis, sendo essas submetidas a diferentes atmosferas (combustão e de pirólise). As amostras foram submetidas ao aquecimento controlado desde a temperatura ambiente (30°C) até 700 °C, com razão de aquecimento (β) de 10 °C/min e vazão de 100 mL/min para o gás de arraste. Para caracterizar os processos de combustão e pirólise foram utilizados ar sintético (20% O₂+ 80% N₂) e nitrogênio, respectivamente, como gás de arraste.

3.4.2 Análise imediata

A análise imediata dos combustíveis foi realizada seguindo a metodologia proposta por Karatepe e Küçükbayrak (1993) (conforme descrito na Tabela 7 e mostrado na Figura 14) utilizando a balança termogravimétrica, esse processo possibilitou a determinação dos teores de umidade (U), material volátil (MV), carbono fixo (CF) e cinzas (C).

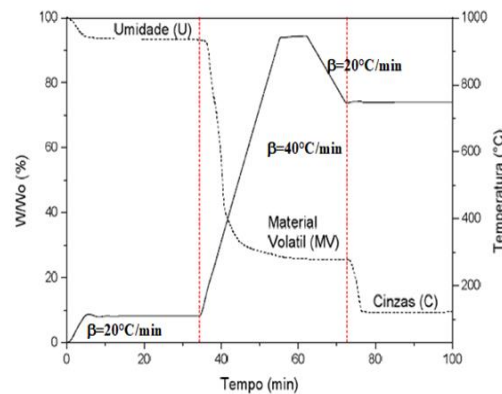
Tabela 7 - Programação dos ensaios TG para obtenção da Análise Imediata.

Componentes	Faixa de Temperatura (°C)	β (°C/min)	Atmosfera	Tempo de Isotherma (min)
U	30-110	10	N ₂	30
MV	110-950	40	N ₂	7
CF	950-750	20	Ar Sintético	~10
C	750	-	Ar sintético	~10

Fonte: Autoria própria, adaptado de karatepe; Küçükbayrak (1993). FAPESP 2018/00362-3.

É possível observar que a quantidade de cinzas se refere à massa de resíduos quantificada ao final dos ensaios. Assim, o tempo apresentado na Figura 14 na determinação de carbono fixo e cinzas referem-se a um valor aproximado, que pode modificar em função da amostra analisada.

Figura 14 - Programação da AI das amostras na balança termogravimétrica



Fonte: Adaptado do relatório CNPq 150868/2017-0 (2017).

3.4.3 Poder calorífico superior (PCS)

A metodologia para determinação do PCS é executada seguindo as orientações presentes no manual do equipamento. Durante os ensaios foi utilizada uma amostra de material igual a 0,25 g, as quais foram dispostas no cadinho de aço inox. O cadinho, juntamente com o material, foi alocado em um vaso pressurizado dentro da bomba calorimétrica. Para a determinação do PCS a granulometria média utilizada foi de 68,5 μ m e

462,5 μm .

3.5 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

3.5.1 Moinho de facas

Foi utilizado o moinho de facas MA 1680 da marca Marconi (Figura 15), que se encontra disponível no LC₃. O equipamento foi utilizado no processo de redução das partículas de casca de arroz.

Figura 15 - Moinho de facas.



Fonte: Produção do próprio autor. FAPESP 2018/00362-3 (2018).

3.5.2 Agitador de peneiras

Foi utilizado o agitador de peneiras da marca BERTEL (Figura 16), que se encontra disponível no LC₃. O agitador apresenta a capacidade de até 6 peneiras mais o fundo. Foi seguida a separação de acordo com a metodologia estabelecida pela ABNT. Nesse equipamento é possível estabelecer o tempo e o controle de vibração (frequência de 60 vezes/segundo).

Figura 16 - Agitador magnético.

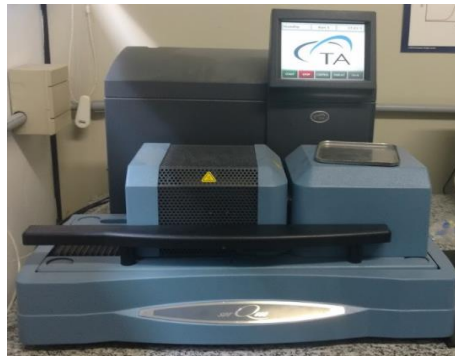


Fonte: Produção do próprio autor.

3.5.3 Balança termogravimétrica

Foi utilizada uma balança termogravimétrica modelo SDT-Q600 da marca *TA Instruments* (Figura 17), que se encontra disponível no LC₃. Esse equipamento foi utilizado para definir o perfil térmico da biomassa e do carvão em diferentes atmosferas, bem como para realizar análise imediata das amostras.

Figura 17 - Sistema simultâneo para análise térmica.

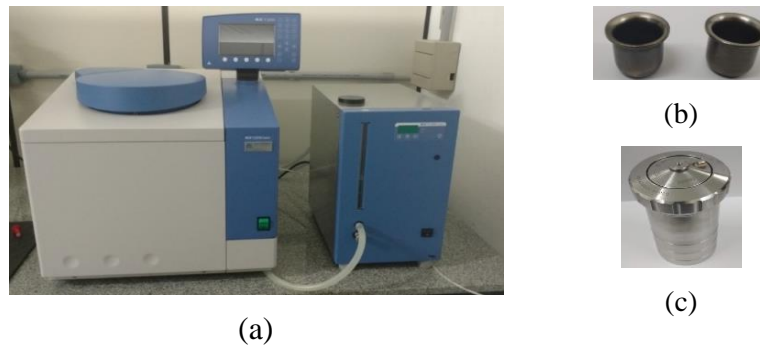


Fonte: Produção do próprio autor.

3.5.4 Bomba calorimétrica

Foi utilizado um Calorímetro modelo C2000 da marca *IKA* (Figura 18), que se encontra disponível no LC₃. Esse equipamento foi utilizado para determinar o poder calorífico superior (PCS) da biomassa, *biochar* e do carvão mineral.

Figura 18 - Determinação do PCS: (a) Calorímetro IKA C2000 disponível no LC₃; (b) Cadinhos, (c) Vaso pressurizado.



Fonte: Produção do próprio autor.

3.5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foi utilizado o equipamento Zeiss EVO LS 15 (MEV) que se encontra disponível no LAIMat - Laboratório de Análise de Imagens de Materiais (FEG-UNESP). Esse equipamento foi utilizado para microanálise de energia dispersiva, sendo operado entre 0,2 e 30 keV de aceleração e utilizando detector de elétrons secundários Everhart - Thornley em 8,5 mm de distância de trabalho. O equipamento conta com uma faixa de ampliação entre 5 e 30.000 de vezes. O MEV foi utilizado com o intuito de observar a mudança estrutural da casca de arroz natural, bem como o *biochar* produzido após processo de pirólise. A caracterização estrutural da casca de arroz natural e *biochar*, foi realizada com amplificação em três tamanhos distintos, sendo: 100x, 500x e 1000x.

3.5.6 Analisador FT-IR

Foi utilizado um analisador Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR/ATR que se encontra disponível no Laboratório de Plasma do Departamento de Física (FEG/UNESP). Esse equipamento foi utilizado para realização da análise FT-IR. Esta análise é realizada com o intuito de identificar as substâncias presentes nas amostras, objetivando-se determinar os possíveis componentes químicos presentes nos produtos da pirólise realizando uma análise de absorção na região infravermelho. Para isso mede-se a emissão de absorção e difusão de um espectro infravermelho, onde partes dessa radiação são transmitidas e outras absorvidas, possibilitando a geração de uma curva característica que identifica a substância presente na amostra.

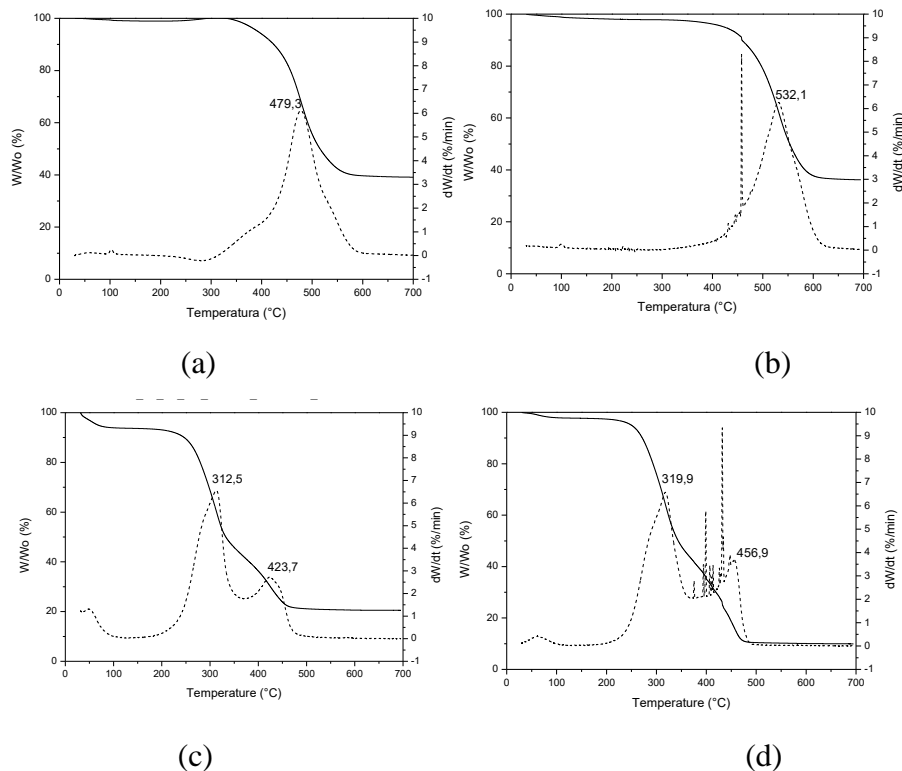
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.1.1 Comportamento térmico

Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** é apresentada as curvas TG-DTG da casca de arroz e do carvão mineral submetido à processos de combustão utilizando atmosfera de ar sintético (Ar_x) no intuito de observar suas características térmicas. Nas Curvas TG (linha contínua) é possível observar que para a casca de arroz (Figura 18a e 18b), apresenta três perdas de massa as quais são diretamente relacionadas à queima dos seus componentes principais e à eliminação de umidade. Já o carvão mineral (Figura 18c e 18d), apresenta uma perda de massa única de aproximadamente 60% na faixa de temperatura entre 300°C e 600°C relacionada à queima do seu principal componente, sendo o carbono.

Figura 19 - Curvas TG-DTG em atmosfera de combustão para o carvão mineral nas granulometrias médias de (a) 69 μm e (b) 462,5 μm e para a casca de arroz nas granulometrias média de (c) 69 μm e (d) 462,5 μm .



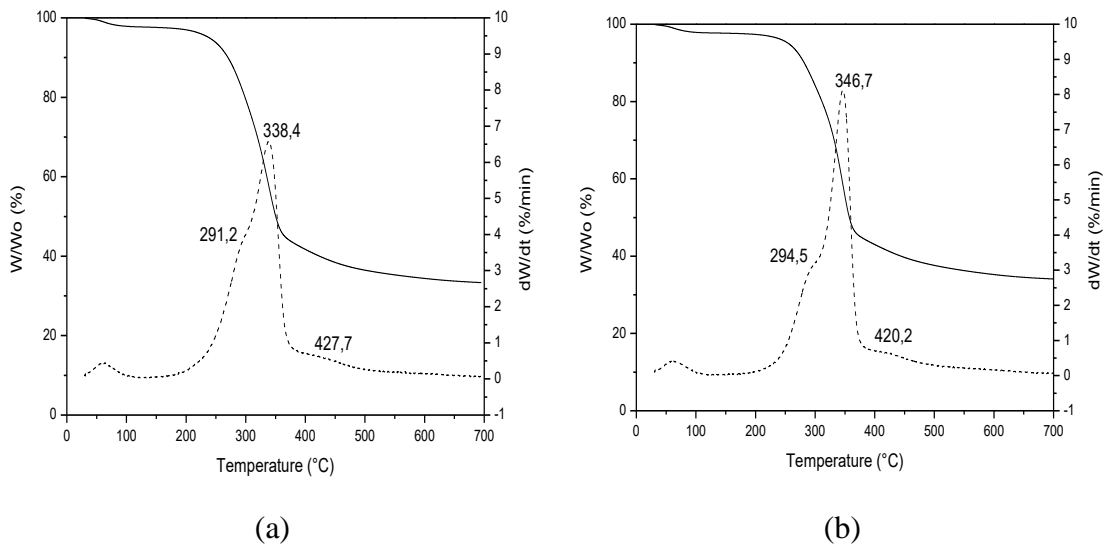
Fonte: Produção do próprio autor. FAPESP 2018/00362-3 (2018).

Quando observada as curvas DTG, nota-se que para tamanhos de partículas menores de 68,5 μm (Figura 18a e 18c) as curvas se apresentam de maneira homogênea podendo ser apreciados dois picos DTG nas temperaturas de 312,5°C e 423°C para a casca de arroz (Figura 18a) e um pico DTG na temperatura de 479,3°C para o carvão (Figura 18c), isto é relacionado aos eventos de degradação térmica dos componentes. Ressaltasse que para o carvão em ambos os tamanhos de partícula, as curvas DTG se mostram de maneira característica formando um “ombro” (479,3°C e 532,1°C respectivamente), o que está relacionada à combustão primária e secundária do carvão (ÁVILA et al., 2017; ESSENHIGH; MISRA; SHAW, 1989).

Por outro lado, para tamanhos de partículas maiores, de 462 μm , de ambos os materiais (Figura 18b e 18d) observaram-se picos característicos DTG referentes aos eventos de combustão da casca de arroz e do carvão respectivamente. No entanto, também foram observados eventos muito intensos em temperaturas de 300°C e 500°C os quais podem ser atribuídos a possíveis fenômenos de decrepitação (CRNKOVIC et al., 2004; GALINA et al., 2018a). Devido ao fenômeno atribuído à decrepitação, a utilização de tamanho de partículas menores se mostra mais indicada para os estudos de *co-firing* numa balança termogravimétrica afim de evitar erros no cálculo dos índices de combustão a partir das curvas DTG.

Na Figura 20 é apresentada a caracterização térmica da casca de arroz em atmosfera de nitrogênio para tamanhos de partículas, sendo 68,5 μm e 462,5 μm , no intuito de estimar a temperatura para o processo de pirólise lenta para produção de *biochar*. Na Figura 20 é possível observar que a máxima perda de massa (em torno de 40 \pm 2% de material residual) ocorre até 400°C para ambos os tamanhos de partículas, isto refere-se à decomposição significativa da hemicelulose, celulose e parcial da lignina. Para temperaturas maiores observamos uma menor perda de massa (em torno de 10 \pm 2%), que está relacionada à decomposição residual da lignina. Mortari et al., (2010), indicam que as curvas DTG de caracterização térmica em atmosfera de pirólise apresentam diversos picos de temperatura que se relacionam com a degradação dos componentes da biomassa (hemicelulose, celulose e lignina).

Figura 20 - Curvas TG-DTG em atmosfera de pirólise (a) Casca de arroz com 68,5 μm , (b) Casca de arroz com 462,5 μm .



Fonte: Produção do próprio autor. FAPESP 2018/00362-3 (2018).

A Tabela 8 apresenta as temperaturas de decomposição para cada elemento constituinte da biomassa observado na Figura 20. Pode-se observar que o tamanho da partícula não tem influência na temperatura de decomposição, tendo em vista que para ambas as granulometrias esse parâmetro de análise são muito próximo.

Tabela 8 - Temperatura de degradação da hemicelulose, celulose e lignina (em $^{\circ}\text{C}$).

Casca de arroz	Hemicelulose	Celulose	Lignina
68,5 μm	291,2	338,4	427,7
462,5 μm	294,5	346,7	420,2

Fonte: Produção do próprio autor. FAPESP 2018/00362-3 (2018).

A análise termogravimétrica se mostrou de suma importância para auxiliar a estabelecer os parâmetros para a realização do processo de pirólise lenta, que busca obter o *biochar*. Tendo como foco de avaliação do carbono fixo, podemos observar das curvas TG-DTG da casca de arroz em atmosfera de nitrogênio, que o maior rendimento de *biochar* no reator de leito fixo poderá ser obtido em temperaturas em torno dos 400 $^{\circ}\text{C}$, uma vez que, nessa temperatura obtém-se uma degradação significativa da hemicelulose, celulose e parcial da lignina. Para temperaturas superiores a 400 $^{\circ}\text{C}$ será observado uma queda no rendimento quanto à produção do *biochar*, tendo em vista que partir dessa temperatura o *biochar* estaria

sofrendo decomposição não só da lignina más também do carbono fixo já formado pela decomposição da hemicelulose e celulose.

4.1.2 Análise imediata

No que diz respeito a caracterização química de combustíveis é necessário realizar a análise elementar e imediata. Trabalhos anteriores do grupo de pesquisa do LC₃ realizaram as análises elementares, apresentadas na metodologia, portanto neste trabalho se complementou com as análises imediatas dos materiais. Os resultados da análise são apresentados na Tabela 9 para ambos os tamanhos de partícula em duplicatas.

É possível observar que a redução do tamanho de partícula não influencia significativamente nas características químicas dos materiais, principalmente no teor de material volátil e teor de carbono fixo para ambos os materiais utilizados.

Tabela 9 - Análise imediata do carvão mineral e casca de arroz (% massa).

Material	Carvão mineral		Casca de arroz	
	68,5 µm	462,5 µm	68,5 µm	462,5 µm
Umidade	0,78±0,1	1,04±0,2	2,11±0,2	4,88±1,3
Voláteis	26,46±0,3	24,85±0,3	61,23±0,8	63,32±1,4
Carbono fixo	36,7±1,4	37,15±0,9	17,81±1,4	19,44±0,2
Cinzas	36,06±1,7	36,96±1,2	18,841±1,3	12,36±1

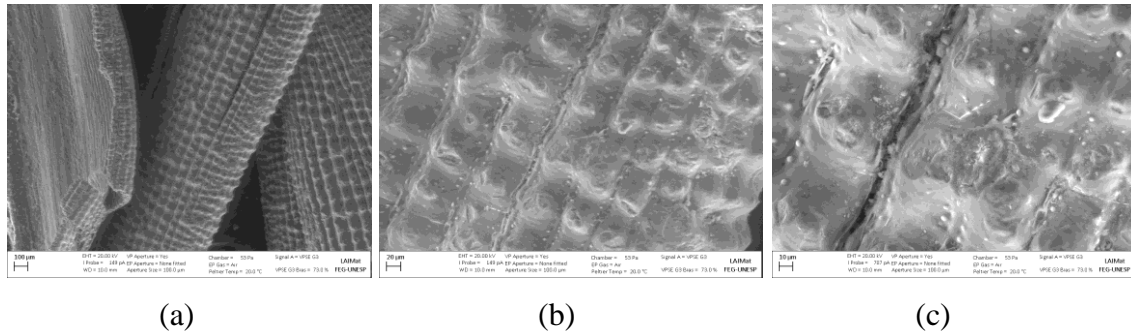
Fonte: Produção do próprio autor. FAPESP 2018/00362-3 (2018).

4.1.3 Análise estrutural

A análise das imagens apresentadas na Figura 21 evidencia que as camadas internas e externas da casca de arroz são totalmente distintas (Figura 21a). De acordo com Fávares et al. (2007), na parte externa da casca do grão existe uma camada de sílica que forma uma membrana de celulose-silício, gerando assim uma camada que protege ao ataque de cupins e outros micro-organismos, já a parte interna da casca é composta majoritariamente por celulose. Através da imagem aumentada em 1000 vezes (Figura 21c) é possível observar que a casca de arroz é caracterizada por uma forma altamente estriada com protuberâncias em sua camada externa. Chen; Xu; Shivkumar (2018) aponta que a composição da camada externa da casca de arroz consiste em feixes vasculares, fibras, epiderme e células de parênquima, além

do mais, segundo os autores as protuberâncias presentes na casca de arroz indicam regiões com elevada concentração de sílica amorfa.

Figura 21 - Microscopia da casca de arroz in natura com aumentos de (a) 100x, (b) 500x e (c) 1000x



Fonte: Produção do próprio autor. FAPESP 2018/00362-3 (2018).

4.2 ENSAIOS DE PIRÓLISE LENTA PARA PRODUÇÃO DE *BIOCHAR*

4.2.1 Rendimento da pirólise lenta

Os produtos obtidos ao final do processo de pirólise lenta foram *biochar*, bio-óleo e gás pirolítico, sendo possível armazenar o *biochar* e bio-óleo unicamente (Figura 22). O gás pirolítico foi eliminado pelo sistema de exaustão.

Figura 22 - Produtos obtidos após o processo de pirólise lenta a) *biochar* e b) Bio-óleo.



Fonte: Produção do próprio autor. FAPESP 2018/00362-3 (2018).

A Tabela 10 apresenta os rendimentos do *biochar*, bio-óleo e do gás pirolítico. Podemos observar que os valores de desvio padrão das massas de *biochar*, bio-óleo e gás pirolítico, bem como os valores de desvio padrão para a produtividade desses produtos foram baixos, o que demonstra a confiabilidade dos testes de pirólise realizados.

Tabela 10 - Resultados das massas e a produtividade *biochar*, bio-óleo e gás pirolítico.

<i>Testes</i>	$Y_{biochar}$	$Y_{biooleo}$	$Y_{gás\ pirolítico}$
T1	0,43	0,27	0,29
T2	0,50	0,25	0,24
Média	0,47±0,03	0,26±0,01	0,27±0,03

Fonte: Produção do próprio autor. FAPESP 2018/00362-3 (2018).

Nota-se na Tabela 10 que a produtividade de *biochar* encontra-se acima do estipulado na revisão de literatura (Tabela 2). Isto pode ser devido tanto à natureza da biomassa, uma vez que a casca de arroz apresenta níveis de cinzas elevados, quanto as condições da pirólise lenta, que podem não ter degradado completamente a biomassa. Assim, deverão ser feitas futuramente análise de caracterização composicional aos *biochares* produzidos.

4.2.2 Caracterização do *biochar*

4.2.2.1 Análise imediata

Os resultados da análise imediata são apresentados na Tabela 11, sendo que os testes foram realizados em duplicata (T₁ e T₂), além da média dos resultados com o desvio padrão.

Tabela 11 - Análise imediata do *biochar* (% massa).

<i>Biochar</i>	T ₁	T ₂	Média
Umidade	1,41	1,54	1,48±0,1
Voláteis	24,89	25,63	25,26±0,4
Carbono fixo	31,17	31,95	31,56±0,4
Cinzas	41,77	39,74	40,76±1,0

Fonte: Produção do próprio autor.

A análise imediata é importante para comparar as propriedades químicas entre o *biochar* e a casca de arroz. Podemos observar que houve um aumento no teor de carbono fixo de aproximadamente 14%, após o processo de pirólise lenta, representando uma melhora nas propriedades energéticas, desse modo o teor de carbono fixo presente no *biochar* se aproxima

daquele presente no carvão mineral (aproximadamente 36% - vide Tabela 11).

A respeito do teor de voláteis presentes no *biochar* podemos observar uma significativa redução de aproximadamente 36% se comparado com a casca de arroz, característica do processo de pirólise lenta. Entretanto, ainda é possível observar um teor de voláteis considerável no *biochar* ($25,26 \pm 0,4\%$) indicando que não houve uma decomposição total desses componentes através do processo. Esse fato indica uma possível causa da alta quantidade de *biochar* obtida, tendo em vista que essa foi superior à indicada na literatura de Vieira et al., (2018). Ressaltasse que o teor de cinzas presente no *biochar* apresentou um aumento significativo em relação à casca de arroz. A presença de material volátil no *biochar* é um indicativo de que os parâmetros utilizados no processo de pirólise lenta (temperatura de processo e razão de aquecimento) não foram suficientes para a degradação total dos componentes da casca de arroz.

4.2.2.2 Poder Calorífico Superior (PCS)

A Tabela 12 mostra os valores do PCS similares (baixo desvio padrão), o que demonstra a confiabilidade dos testes de pirólise lenta. Nota-se que o PCS do *biochar* é aproximadamente 21 MJ/kg, se comparado com o PCS da casca de arroz natural (16 MJ/kg), pode ser dito que o processo de pirólise lenta, aumentou em 20% a densidade energética da casca de arroz, isto é interessante pois o processo pirolítico tornou a casca de arroz, em termos térmicos, similar ao carvão mineral (21 MJ/kg).

Tabela 12 - Resultados do poder calorífico superior (PCS) do *biochar* em MJ/kg.

<i>Ensaio</i>	<i>Biochar</i> ⁽¹⁾	<i>Biochar</i> ⁽²⁾
T ₁	21,26	21,71
T ₂	21,56	21,75
Média	21,41±0,15	21,73±0,02

Fonte: Produção do próprio autor. FAPESP 2018/00362-3 (2018).

4.2.2.3 FT- IR

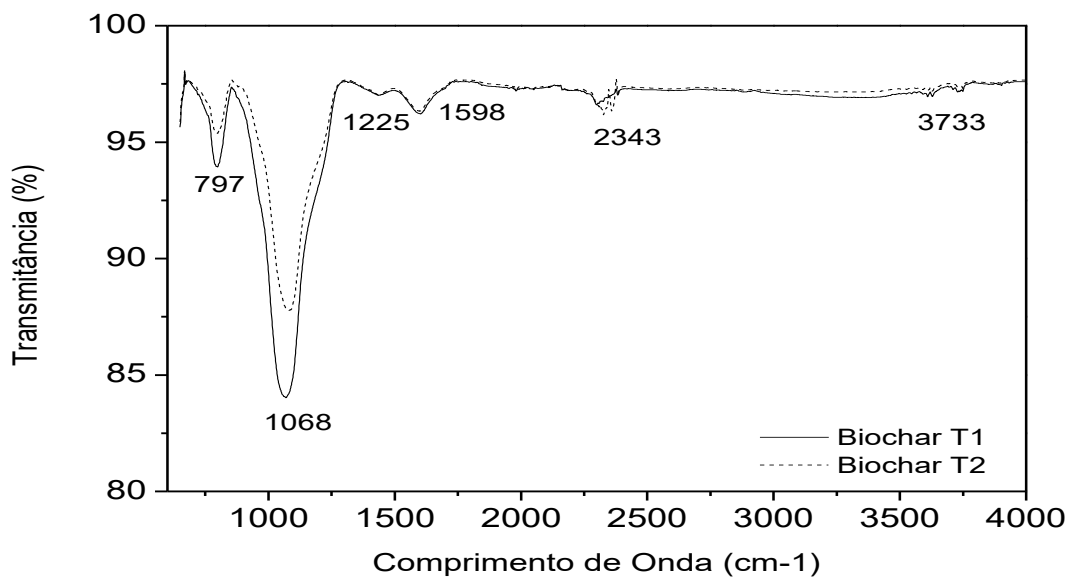
O espectro FT-IR das amostras de *biochar*, produzidas através do processo de pirólise lenta (Figura 23), apresenta bandas em 1598/cm, como aponta o estudo de Claoston et al.

(2014) esta banda pode ser atribuída à presença de quininas conjugadas com cetonas C=O e de grupos funcionais aromáticos C=C. Também podemos observar uma banda em 1225/cm, o que caracteriza componentes fenólicos O-H (presentes na faixa de 1200/cm e 1300/cm).

Através da Figura 23 podemos observar a presença de uma banda simétrica e estreita presente no comprimento de onda de 1068 /cm, tanto para o T₁ quanto para o T₂. Porém, no caso de T₂ a banda é apresentada em menor intensidade, apontando para uma maior despolimerização e degradação da celulose, hemicelulose e lignina, tendo em vista que estas bandas estão associadas a estes componentes (CLAOSTON et al., 2014).

Segundo os autores, bandas nessa faixa de comprimento de ondas também podem ser relacionadas aos grupos funcionais Si-O-Si, que se encontram no *biochar* na composição da casca de arroz que apresenta alto teor de Si (CLAOSTON et al., 2014). Podemos associar as bandar presentes no comprimento de 797/cm ao grupo funcional C-C e componentes inorgânicos.

Figura 23 - Espectro da absorção na região de infravermelho do *biochar*.



Fonte: Produção do próprio autor. FAPESP 2018/00362-3 (2018).

4.2.2.4 Análise Estrutural

Na

Figura 24b-e-h, que se refere ao *biochar* produzido no T₁, e nas

Figura 24c-f-i, que se refere ao *biochar* produzido no T₂, é possível observar mudanças em sua estrutura e sua morfologia, se comparado com à casca de arroz *in natura* (

Figura 24a-d-g).

A

Figura 24d apresenta a morfologia da biomassa *in natura*, onde podemos observar protuberâncias na camada externa, analisando o mesmo material após ser submetido a processo de pirólise (

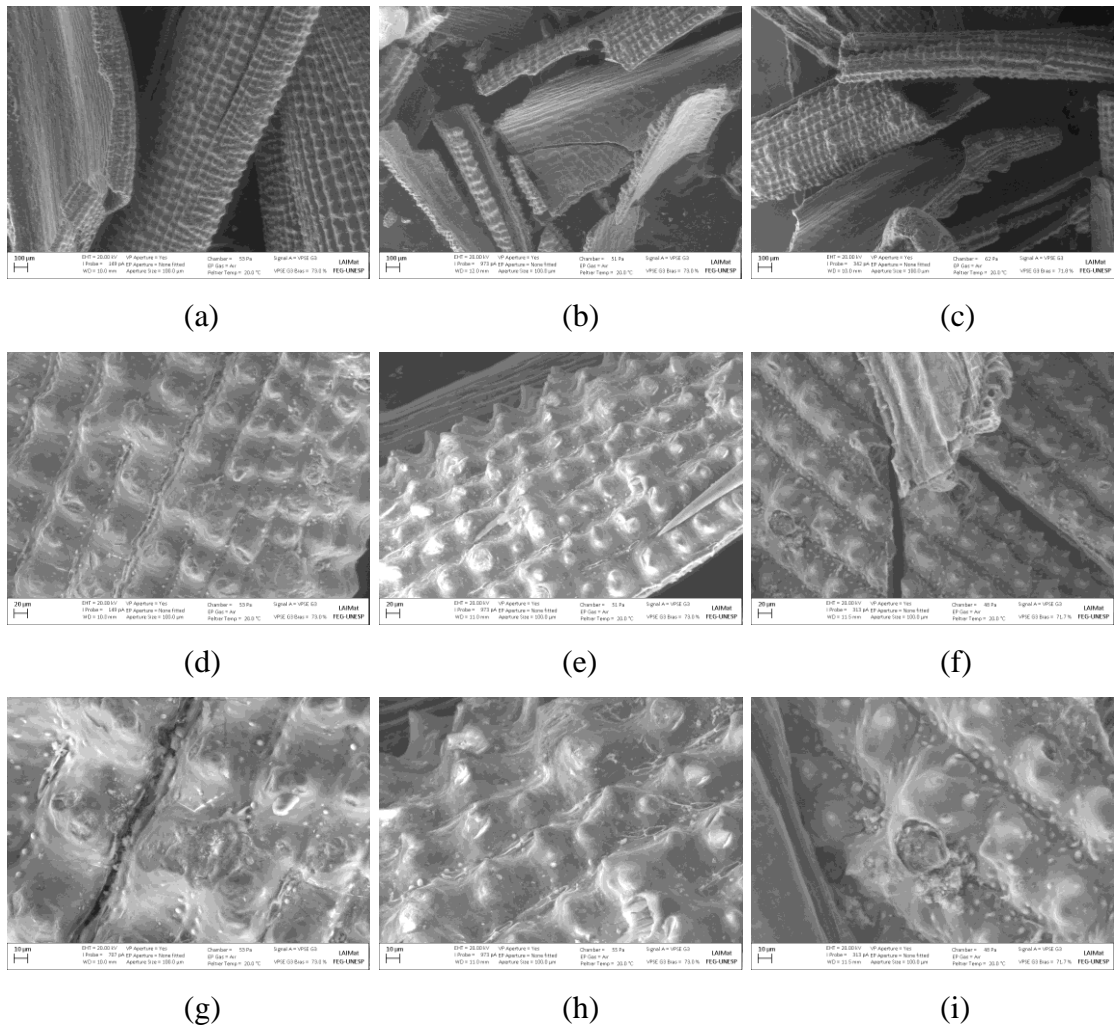
Figura 24e e

Figura 24f, T₁ e T₂) fica evidente que as protuberâncias da camada externa se tornaram mais nítidas, além de adquirirem um formato cônico, indicando que o material presente nos sulcos foi eliminado ou degradado fazendo com que os sulcos se tornassem mais profundos e notórios. A camada externa da casca de arroz desempenha um papel de proteção ao grão, sendo composta de celulosa-silício (

Figura 24e e

Figura 24f, T₁ e T₂). Entretanto, estudos realizados por Shackley et al. (2011) e Claoston et al. (2014) apontam para o fato de que as protuberâncias presentes na casca de arroz se referem ao silício e que ele é resistente a tratamentos térmicos, dificultando sua eliminação, quando submetido a temperaturas inferiores a 650°C. Por fim, podemos indicar que no trabalho, foi possível degradar parte da celulose presente nas camadas externas do *biochar*, expondo assim o silício alocado em suas protuberâncias.

Figura 24 - Micrografias da casca de arroz *in natura* (a) 100x (d) 500x e (g) 1000x e amostras de biochar do T₁ (b) 100x, (e) 500x e (h) 1000x e no T₂ (c) 100x, (f) 500x, e (i) 1000x.



Fonte: Produção do próprio autor. FAPESP 2018/00362-3 (2018).

A camada interna e externa da casca de arroz são completamente diferentes, devido a esse fato os processos térmicos atuam de forma distintas em cada camada. É possível observar que a camada interna do *biochar* (

Figura 24b e

Figura 24c), é caracterizada como uma estrutura com mais fibras se comparada com a casca de arroz *in natura* (

Figura 24a), o que indica uma degradação da hemicelulose e parte da celulose (

Figura 24a).

4.3 ENSAIOS DE *CO-FIRING* DAS MISTURAS CARVÃO – *BIOCHAR*

Para os ensaios de *co-firing*, misturas carvão – *biochar* (C / B) foram preparadas utilizando tamanhos de partículas médias de 98 μm para ambos os combustíveis, uma vez que as misturas estiveram livres de fenômenos de decrepitação (vide apêndice A e B).

A partir das curvas TG-DTG, foram obtidos os valores das temperaturas relacionadas à taxa de perda de massa máxima (temperatura de pico - T_{MAX}) e os valores das taxas de perda de massa máximas (DTG_{MAX}) dos ensaios de combustão (Tabela 13). Podemos notar que quando o teor de *biochar* aumenta dentro da mistura, a DTG_{MAX} aumenta, entretanto a T_{MAX} diminui, indicando que existe um adiantamento no processo de combustão do carvão produto da inserção de um material mais reativo, neste caso o *biochar*.

Tabela 13 – Temperatura do pico DTG máximo ($T_{p_{MAX}}$) e taxa de perda de massa máxima (DTG_{MAX}) para as misturas de carvão / *biochar*.

Misturas (%)	10 °C/min	
	T_{MAX} (°C)	DTG_{MAX} (%/min)
C100 / B0	492,11	5,24
C75 / B25	479,90	6,39
C50 / B50	473,71	6,07
C25 / B75	465,87	5,94
C0 / B100	460,74	7,45

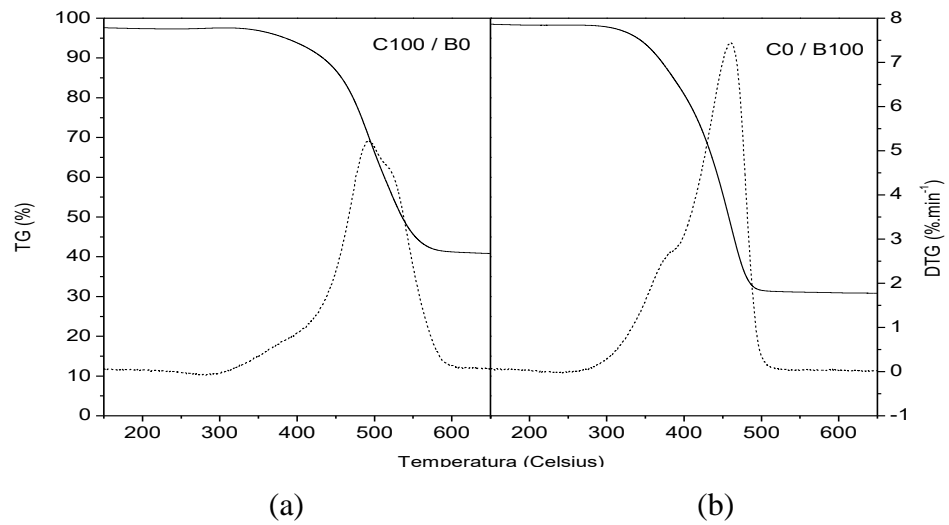
Fonte: Produção do próprio autor

Na

Figura 25 e Figura 26 apresentam-se as curvas TG-DTG da queima dos componentes puros e dos ensaios de *co-firing* para as misturas carvão / *biochar*, respectivamente. Nota-se na

Figura 25 que as taxas máximas de decomposição para os componentes puros foram de 5,24 %/min para o carvão e de 7,45 %/min para *biochar* de casca de arroz, isto indicaria que a combustão de carvão é um processo muito mais lento quando comparado com a combustão do *biochar*.

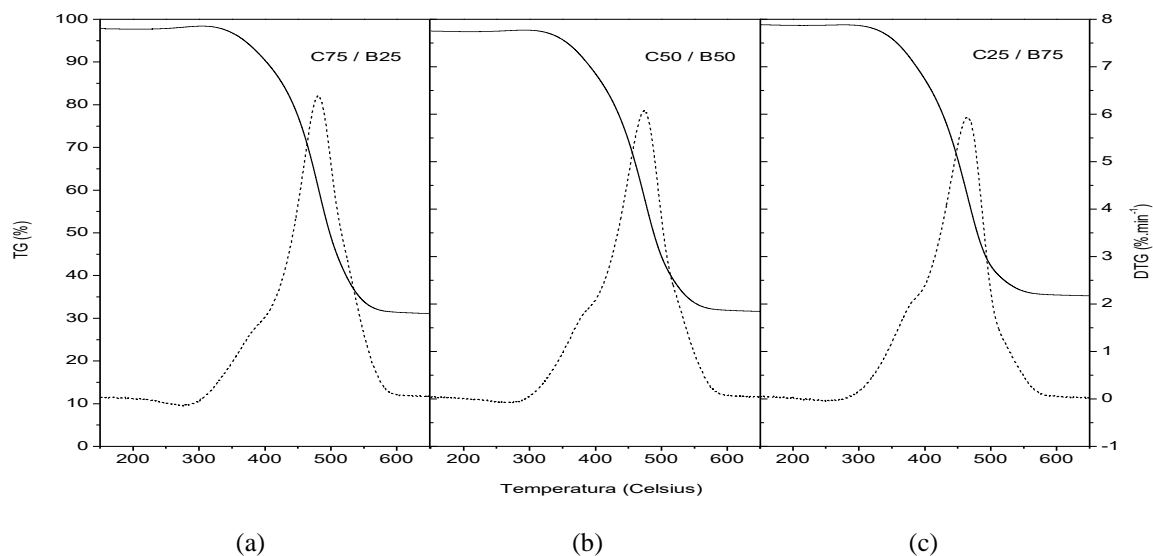
Figura 25 - Curvas TG-DTG dos ensaios da queima dos componentes puros. (a) 100% de carvão e (b) 100% de biochar.



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 26, pode ser notado que misturas com 25% de *biochar* (C75 / B25) e 50% de biochar (C50 / B50), tiveram taxas de decomposição maiores ao do carvão mineral, sendo 6,39 %/min e 6,07 %/min respectivamente. Isto é interessante uma vez que indica que as misturas tiveram um efeito positivo no processo de *co-firing* quando comparado com a queima de carvão puro. Este efeito positivo, pode ser traduzido em melhores taxas de queima ou melhor desempenho da combustão.

Figura 26 - Curvas TG-DTG dos ensaios de *co-firing* das misturas carvão / *biochar*. (a) C75 / B25 (b) C50 / B50 (c) C25 / B75.



Fonte: Produção do próprio autor.

4.4. ÍNDICES DE COMBUSTÃO DAS MISTURAS CARVÃO / *BIOCHAR*

4.4.1. Sinergismo das misturas

Com os dados fornecidos pelas curvas DTG apresentadas na

Figura 25 e Figura 26 e mediante a equação 2 e 3, apresentada na metodologia, se determinou o efeito sinérgico. O efeito sinérgico pode ser mensurado pelo erro entre as curvas DTG_{EXP} e DTG_{TEO} , quanto maior o erro, melhor será o efeito sinérgico. A Tabela 14 apresenta a média de seus valores tanto de \overline{DTG}_{EXP} quanto das \overline{DTG}_{TEO} e o sinergismo calculado.

Tabela 14 – Sinergismo das misturas carvão / *biochar*.

<i>Mistura</i>	\overline{DTG}_{EXP} (%/min)	\overline{DTG}_{TEO} (%/min)	<i>Sinergismo</i> (%)
C75 / B25	1,234	1,177	11,086
C50 / B50	1,305	1,222	6,366
C25 / B75	1,234	1,267	2,699

Fonte: Produção do próprio autor

Na

Figura 27 são comparadas as curvas DTG experimentais (linha contínua) e teóricas (linha tracejada), observa-se que as maiores diferenças entre as curvas DTG_{EXP} e DTG_{TEO} foram obtidas nas misturas quando o *biochar* teve participação entre 25% (C75 / B25) e 50% (C50 / B50) principalmente.

O erro entre as curvas é um valor indicativo da intensidade do sinergismo, este valor é considerado absoluto. Os valores calculados apresentados na Tabela 14 estão de acordo com a conclusão que se obtém através dos gráficos de interação sinérgica (

Figura 27), tendo em vista que o valor de maior intensidade do sinergismo é para as misturas C75 / B25 e C50 / B50. Por outro lado, uma análise conjunta dos valores encontrados a

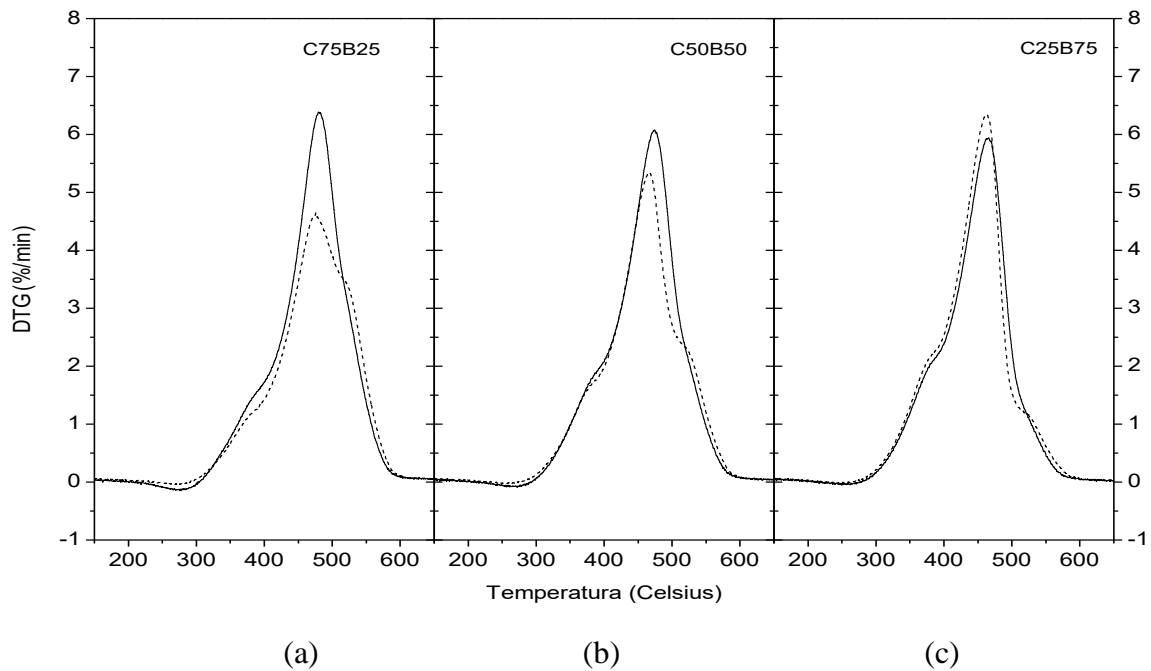
Figura 27, indica que a mistura C25 / B75 apresenta uma mistura de interação sinérgica negativa (-2,69), com o DTG_{TEO} sendo maior do que o DTG_{EXP} .

Portanto, podemos indicar que tanto as curvas com DTG_{EXP} e DTG_{TEO} quanto o sinergismo das misturas C75 / B25 e C50 / B50 (

Figura 27 (a) e (b)) tiveram um efeito positivo quando realizada a inserção do *biochar* no processo de *co-firing*, principalmente quando a participação é menor a 50%. O efeito sinérgico das misturas C / B também aponta que para uma maior quantidade de *biochar* na mistura teremos um menor grau de sinergismo.

Figura 27 – Curvas DTG_{EXP} (línea contínua) e DTG_{TEO} (línea tracejada) das misturas

carvão / biochar. (a) C75 / B25 (b) C50 / B50 (c) C25 / B75.



Fonte: Produção do próprio autor

4.4.2. Índice de queima

A determinação do índice de queima (S) dos componentes puros (carvão e *biochar*) e da mistura carvão – *biochar* (C/B) foi analisada por meio de dados de análise termogravimétrica. Os valores das temperaturas de ignição (T_i) e de *burnout* (T_b), assim como o pico DTG máximo (DTG_{MAX}) foram obtidas por meio de análise gráfica das curvas TG-DTG dos respectivos ensaios, tendo auxílio das ferramentas presentes no *software TA Universal Analysis*. Deve ser indicado que para a determinação desses valores, foi considerado o intervalo de temperaturas de 150°C a 650°C, a modo de padronizar e eliminar eventuais ruídos do início do processo de combustão, como por exemplo, devido a umidade.

O índice de queima (S) avalia o desempenho e as características de combustão, levando em consideração a reatividade dos combustíveis, a intensidade da combustão e desempenho de queima do combustível durante o processo de combustão, quanto maior o índice, melhor será o desempenho na combustão (LIU et al., 2018).

A Tabela 15 apresenta os valores necessários para determinação do índice de queima (S). Os resultados indicam que as misturas C75 / B25 e C50 / B50 apresentaram os maiores índices de queima, indicando um melhor desempenho das misturas no processo de *co-firing*, isto corrobora com o índice de sinergismo, tendo em vista que essas misturas apresentam uma

boa integração química entre as misturas de carvão / *biochar*.

Tabela 15 – Índice de combustão das misturas carvão / *biochar* e seus componentes puros.

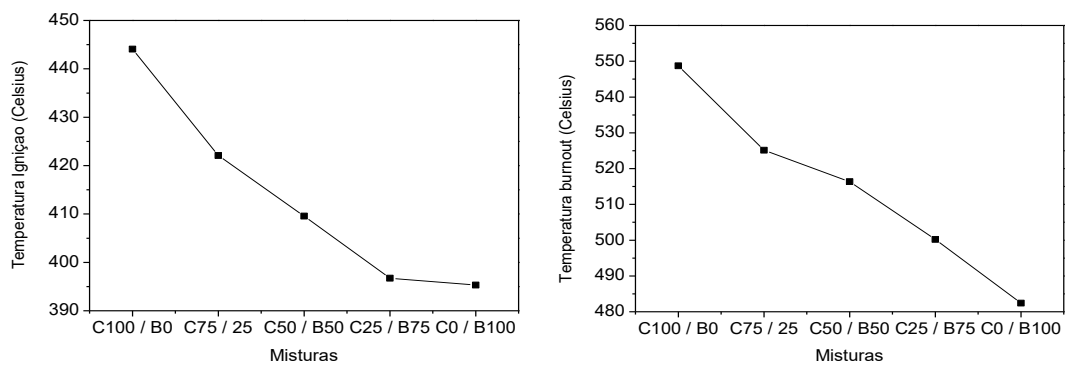
<i>misturas</i>	T_{MAX} (°C)	DTG_{MAX} (%/min)	\overline{DTG}_{exp} (%/min)	T_i (°C)	T_b (°C)	S %/min ² °C ³	$S*10^{-11}$
C100 / B0	492,11	5,26	0,00497	444,08	548,7	2,37E-10	23,7
C75 / B25	479,9	6,39	0,00425	422,09	525,14	2,9E-10	29,9
C50 / B50	473,71	6,07	0,00412	409,56	516,36	2,89E-10	28,9
C25 / B75	465,87	5,941	0,00308	396,74	500,22	2,49E-10	24,9
C0 / B100	460,74	7,45	0,00358	395,32	482,41	3,53E-10	35,3

Fonte: Produção do próprio autor.

Uma comparação entre os componentes puros indicam que o *biochar* apresenta um maior índice de combustão se comparado ao carvão, desse modo poderíamos assumir que com uma maior quantidade de *biochar* presente nas misturas maior será o índice de combustão, entretanto com um aumento da quantidade de *biochar* nas misturas ocorre uma redução no índice de combustão, indicando que em um ponto o *biochar* atrapalha a combustão do carvão. Porém mais estudos sobre a combustão deverão ser realizados futuramente.

Quanto a comparação entre as misturas e os componentes puros, podemos observar que a presença de *biochar* melhora o desempenho da combustão do carvão mineral, apontando para a melhor eficiência na combustão. As misturas com 25 e 50% de *biochar* além de apresentarem os maiores índices de queima, apresentaram uma redução na temperatura de ignição e de *burnout* de aproximadamente 22°C e 33°C respectivamente, significando uma maior facilidade de queima no início da combustão quando comparado com o carvão mineral puro, isto pode ser visto na Figura 28.

Figura 28 – (a) Temperatura de ignição e (b) Temperatura de *burnout* das misturas carvão / biochar.



Fonte: Produção do próprio autor.

5 CONCLUSÃO

Este Trabalho de conclusão de curso estudou o processo de *co-firing* de misturas carvão / *biochar* de casca de arroz, no intuito de verificar o seu uso nos sistemas de combustão. Segundo os resultados podemos dizer que um processo de pirólise lenta pode modificar suficientemente a casca de arroz fazendo-a mais adequada para processos de combustão, dentre as alterações presentes através do processo de pirólise lenta podemos citar o aumento na densidade energética da casca de arroz, apresentando um ganho de aproximadamente 20% (de 16 MJ/kg para 21 MJ/kg), desse modo a casca de arroz atingiu níveis de propriedade energética equiparáveis a do carvão mineral.

Em condições de realizar os estudos de *co-firing* após confirmação da melhora energética por parte do *biochar*, em relação ao carvão, e estudo granulométrico de modo a evitar o fenômeno de decrepitação, foram realizados os testes de *co-firing*. Por meio da análise dos parâmetros de teste de *co-firing*, foi possível encontrar indicativos de melhora no processo de queima por meio das misturas carvão / *biochar* em relação a essas matérias primas puras. Parâmetros de importante relevância quanto a queima de misturas, como: sinergismo e índice de queima, complementou a análise qualitativa dos gráficos de decomposição térmica da mistura. Os resultados apontam para uma mistura apropriada de carvão / *biochar*, sendo entre 25 e 50% de *biochar* (75% e 50% de carvão, respectivamente). Apesar da mistura B25 / C75 apresentar o maior índice de sinergismo, indicando a maior integração química entre as misturas, o seu índice de queima apresenta um valor muito próximo ao da mistura B50 / C50, indicando que o desempenho da combustão em si para ambas as misturas está muito próximo. Portanto, pode-se concluir que misturas dentro dessa faixa de proporção tenderão a apresentarem bom desempenho no que diz respeito à combustão.

A mistura C50 / B50 pode ser uma opção vantajosa para aplicação do processo de *co-firing* em escala industrial, tendo em vista que essa mistura apresenta uma maior quantidade de biomassa presente. Entretanto para sua real aplicação é preciso que estudos técnico-econômicos sejam mais aprofundados.

Finalmente deve ser ressaltado que embora os índices de combustão sejam adequados em termos de início de ignição e *Burnout*, deverá ser estudado futuramente as cinzas relacionadas à mistura carvão / *biochar* uma vez que análises imediatas do *biochar* indicaram elevados teores de cinzas e dependendo das suas características estas podem danificar os queimadores devido a processos de corrosão e incrustações.

5.1 TRABALHO FUTUROS

Como trabalhos futuros podemos indicar a necessidade de se realizar um estudo mais a fundo da presença de cinzas nos ensaios de *co-firing*, de modo a caracterizar sua influência de índices de combustão avaliados. Também é de interesse para aprofundamento nesse estudo avaliar o fenômeno decorrente do sinergismo, de modo a entender melhor a integração entre os componentes da mistura carvão / *biochar*. Por fim é preciso avaliar as questões técnico-econômicas quanto à utilização da mistura C50 / B50 em escala industrial, avaliando o impacto das cinzas (altamente presentes na casca de arroz) nos sistemas de combustão, além da disponibilidade da utilização dos componentes da mistura (principalmente casca de arroz).

REFERÊNCIAS

- AHMED, M. B. *et al.* Insight into biochar properties and its cost analysis. **Biomass and Bioenergy**, Sidney, v. 84, p. 76–86, 2016. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/286048270_Insight_into_biochar_properties_and_its_cost_analysis. Acesso em: 20 mar. 2021.
- ALMEIDA, S. R. **Pirólise rápida de casca de arroz**: estudo de parâmetros e caracterização de produtos. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/29714>. Acesso em: 20 mar. 2021.
- ANDRIC, I. *et al.* Environmental performance assessment of retrofitting existing coal fired power plants to co-firing with biomass : carbon footprint and energy approach. **Journal of Cleaner Production**, Holanda, v. 103, p. 13-27, 2015. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/275434484_Environmental_performance_assessment_of_retrofitting_existing_coal_fired_power_plants_to_co-firing_with_biomass_Carbon_footprint_and_energy_approach. Acesso em: 20 mar. 2021.
- ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica. **Banco de informações da geração (BIG)**, 2017. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/capacidadebrasil.cfm>. Acesso em: 15 jan. 2021.
- ÁVILA, I. *et al.* Use of a fluidized bed combustor and thermogravimetric analyzer for the study of coal ignition temperature. **Applied Thermal Engineering**, Reino Unido, v. 114, 2017. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/173983/2-s2.0-85007179021.pdf;jsessionid=B0DA17876E14DF51AA7CA6172746E84B?sequence=1> Acesso em: 26 mar. 2021.
- BARNES, D. I. Understanding pulverised coal , biomass and waste combustion e a brief overview. **Applied Thermal Engineering**, v. 74, p. 89–95, 2015. Disponível em: https://usea.org/sites/default/files/092012_Understanding%20pulverised%20coal%2C%20biomass%20and%20waste%20combustion_ccc205.pdf. Acesso em: 20 mar. 2021.
- BHUIYAN, A. A.; BLICBLAU, A. S.; NASER, J. Co-firing of biomass and slagging in industrial furnace: a review on modelling approach. **Journal of the Energy Institute**, Reino Unido, v. 90, n. 6, p. 838–854, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1743967116300617?via%3Dihub>. Acesso em: 20 mar. 2021.
- BHUIYAN, A. A.; NASER, J. Thermal characterization of coal / straw combustion under air / oxy-fuel conditions in a swirl-stabilized furnace : a CFD modelling. **Journal of the Energy Institute**, Reino Unido, v. 93, p. 639–650, 2016. Disponível em: https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:48015786. Acesso em: 20 mar. 2021.
- BISWAS, A.; DAS, P.; SINGH, V. Investigation of the decrepitation phenomenon of polymorphic materials: A theoretical and experimental study. **Powder Technology**, Estados Unidos, v. 294, p. 119-133, 2016. Disponível em:

<https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-7ef09a30-4dc0-327c-ab29-1234d04a9cda>. Acesso em: 20 mar. 2021.

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**, Vancouver v. 101, p. 177–184, 2013. em: https://www.researchgate.net/publication/256996276_The_effect_of_the_biomass_components_lignin_cellulose_and_hemicellulose_on_TGA_and_fixed_bed_pyrolysis. Acesso em: 20 mar. 2021.

CAI, W. *et al.* Effects of torrefaction on the physicochemical characteristics of sawdust and rice husk and their pyrolysis behavior by TG A and Py GC/MS. **Research Gate**, Birmingham, v. 40, p. 7-54, 2017. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/312351181_Effects_of_torrefaction_on_the_physicochemical_characteristics_of_sawdust_and_rice_husk_and_their_pyrolysis_behavior_by_TG_A_and_Py-GCMS. Acesso em: 20 mar. 2021.

CHEN, Z.; XU, Y.; SHIVKUMAR, S. Microstructure and tensile properties of various varieties of rice husk. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Worcester, MA, USA, v. 98, n. 3, p. 1061–1070, 2018. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28722221/>. Acesso em: 20 mar. 2021.

CLAOSTON, N. *et al.* Effects of pyrolysis temperature on the physicochemical properties of empty fruit bunch and rice husk biochars. **Waste Management and Research**, Malasia, v. 32, n. 4, p. 331–339, 2014. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0734242X14525822>. Acesso em: 20 mar. 2021.

CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos**: v. 7 - safra 2019/20 - décimo primeiro levantamento, Brasília, p. 1-62, ago. 2020. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos/boletim-da-safra-de-graos>. Acesso em: 20 mar. 2021.

CRNKOVIC, P. M. *et al.* O efeito da granulometria na decrepitação durante a decomposição térmica de calcário e carvão. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 1, p. 58–61, 2004. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422004000100012&script=sci_abstract&tlng=pt. Acesso em: 20 mar. 2021.

CUI, R. Y. *et al.* Plants under the Paris goals. **Nature Communications**, Londres , p. 1–9, 2019. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41467-019-12618-3>. Acesso em: 20 mar. 2021.

DEGEREJI, M. U. *et al.* Prediction of ash slagging propensity in a pulverized coal combustion furnace. **Fuel**, Holanda, v. 101, p. 171–178, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236110006988>

DEMIRBAS, A. Sustainable cofiring of biomass with coal. **Energy Conversion and Management**, Estados Unidos, v. 44, p. 1465–1479, 2003. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/223627871_Sustainable_cofiring_of_biomass_with

_coal. Acesso em: 20 mar. 2021.

EDDINGS, E. G.; MCAVOY, D.; COATES, R. L. Co-firing of pulverized coal with Pinion Pine/Juniper wood in raw, torrefied and pyrolyzed forms. **Fuel Processing Technology**, Utah, v. 161, p. 273–282, 2017. Disponível em:

<https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/20173333594>. Acesso em: 20 mar. 2021.

EPE - Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco Energético Nacional (BEM) 2016**: ano base 2015, 2016. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/Balanco-Energetico-Nacional-2016>. Acesso em: 26 mar. 2021.

EPE - Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco Energético Nacional (BEM) 2020**: ano base 2019. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2020>. Acesso em: 15 jan. 2021.

ESSENHIGH, R. H.; MISRA, M. K.; SHAW, D. W. Ignition of coal particles: a review.

Combustion and Flame, Columbus, v. 77, n. 1, p. 3–30, 1989. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2300396015300112>. Acesso em: 20 mar. 2021.

FÁVARO, S. L. Análise química, morfológica e mecânica de compósitos de polietileno pós-consumo reforçados com casca de arroz. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, n. 10, 2007, Maringá. **Resumos** [...]. Maringá: Associação Brasileira de Polímeros, 2007. p. 1-10. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2007/PDF/148.pdf>. Acesso em: 20 mar. 2021.

GALINA, N. R. *et al.* Comparative study on combustion and oxy-fuel combustion environments using mixtures of coal with sugarcane bagasse and biomass sorghum bagasse by the thermogravimetric analysis. **Journal of the Energy Institute**, Reino Unido, v. 92, p. 741-754, 2018. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/177105/2-s2.0-85043292785.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 20 mar. 2021.

GIRONÈS, C. V. *et al.* Optimal use of biomass in large-scale energy systems: Insights for energy policy. **Energy**, Estados Unidos v. 137, p. 789–797, 2017. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360544217307831>. Acesso em: 20 mar. 2021.

GOMES, A. G.; MIRANDA, H. S. Ensaios de variedades de arroz em várzeas do vale do paraíba - 1952 - 1957. **Bragantina**, Campinas v. 22, n. 54, 1963. Disponível em:

https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0006-87051963000100062. Acesso em: 20 mar. 2021.

GUPTA, R. B.; DEMIRBAS, A. **Gasoline, diesel and ethanol from grasses and plants**.

Estados Unidos: Cambridge University Press, 2010. Disponível em:

https://assets.cambridge.org/97805217/63998/frontmatter/9780521763998_frontmatter.pdf. Acesso em: 20 mar. 2021.

HOFFMANN, B. S.; SZKLO, A.; SCHAEFFER, R. An evaluation of the techno-economic potential of co-firing coal with woody biomass in thermal power plants in the south of Brazil.

Biomass and Bioenergy, v. 45, p. 295–302, 2012. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0961953412002528>. Acesso em: 20 mar. 2021.

HOSSAIN, A. K.; DAVIES, P. A. Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Holanda, v. 21, p. 165–189, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032112007344>. Acesso em: 20 mar. 2021.

HUANG, C. *et al.* Co firing characteristics of coal blended with torrefied Miscanthus biochar optimized with three Taguchi indexes. **Energy**, Estados Unidos, v. 172, p. 566–579, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360544219301884>. Acesso em: 20 mar. 2021.

HUANG, Y. F. *et al.* Life cycle assessment of biochar cofiring with coal. **Bioresource Technology**, Holanda, v. 131, p. 166–171, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852412019815>. Acesso em: 20 mar. 2021.

HUGHES, E. E.; TILLMAN, D. A. Biomass cofiring : status and prospects 1996. **Fuel Processing Technology**, Holanda, v. 54, p. 127–142, 1998. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382097000647>. Acesso em: 20 mar. 2021.

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**, Holanda, v. 57, p. 1126–1140, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032115015683>. Acesso em: 20 mar. 2021.

KARATEPE, N.; KÜÇÜKBAYRAK, S. Proximate analysis of some Turkish lignites by thermogravimetry. **Thermochimica Acta**, Holanda, v. 213, p. 147–150, jan. 1993. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/004060319380012Y>. Acesso em: 20 mar. 2021.

LI, J. *et al.* Characterization of biomass combustion at high temperatures based on an upgraded single particle model. **Applied Energy**, Reino Unido, v. 156, p. 749–755, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261915004821>. Acesso em: 20 mar. 2021.

LI, Z. *et al.* Catalytic fast co-pyrolysis of waste greenhouse plastic films and rice husk using hierarchical micro-mesoporous composite molecular sieve. **Waste Management**, Reino Unido, v. 102, p. 561–568, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956053X19307093>. Acesso em: 20 mar. 2021.

LIANG, F. *et al.* Investigating co-combustion characteristics of bamboo and wood. **Bioresource Technology**, Holanda, v. 243, p. 556–565, 2017. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852417310891>. Acesso em: 20 mar. 2021.

LIU, T.; LIU, S. The impacts of coal dust on miners ' health: a review. **Environmental Research**, Estados Unidos, v. 190, May, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013935120307441>. Acesso em: 20 mar. 2021.

LIU, Z. *et al.* Investigating combustion behaviors of bamboo, torrefied bamboo, coal and their respective blends by thermogravimetric analysis. **Renewable Energy**, Reino Unido, v. 87, p. 346–352, mar. 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S096014811530392X> Acesso em: 20 mar. 2021.

LIU, Z.; BALASUBRAMANIAN, R. A comparison of thermal behaviors of raw biomass, pyrolytic biochar and their blends with lignite. **Bioresource Technology**, Holanda, v. 146, p. 371–378, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852413011401?via%3Dihub>. Acesso em: 20 mar. 2021.

MADANAYAKE, B. N. *et al.* Biomass as an energy source in coal co-firing and its feasibility enhancement via pre-treatment techniques. **Fuel Processing Technology**, Holanda, v. 159, p. 287–305, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382017301017>. Acesso em: 20 mar. 2021.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood / biomass for bio-oil : a critical review. **Energy and Fuels**, Estados Unidos, n. 4, p. 848–889, 2006. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef0502397>. Acesso em: 20 mar. 2021.

MORTARI, D. A. *et al.* Study of thermal decomposition and ignition temperature of bagasse , coal and their blends. **Thermal Engineering**, Reino Unido, v. 9, n. 1-2, p. 81–88, 2010. Disponível em: <https://revistas.ufpr.br/reterm/article/view/61937>. Acesso em: 20 mar. 2021.

NDIBE, C. *et al.* Emissions reduction and deposits characteristics during cofiring of high shares of torrefied biomass in a 500 kW pulverized coal furnace. **Fuel**, Holanda, v. 156, p. 177–189, 2015. Disponível em: <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-911939ad-2495-3b13-b7b0-b791d34ee6a6>. Acesso em: 20 mar. 2021.

NDIBE, C.; MAIER, J.; SCHEFFKNECHT, G. Combustion, cofiring and emissions characteristics of torrefied biomass in a drop tube reactor. **Biomass and Bioenergy**, Reino Unido, v. 79, p. 105–115, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0961953415001877>. Acesso em: 20 mar. 2021.

PARK, S.; JANG, C. Effects of pyrolysis temperature on changes in fuel characteristics of biomass char. **Energy**, Estados Unidos, v. 39, p. 187–195, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360544212000369>. Acesso em: 20 mar. 2021.

PODE, R. Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Holanda, v. 53, p. 1468–1485, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032115010217>. Acesso em: 20 mar. 2021.

PORTUGAL-PEREIRA, J. *et al.* Agricultural and agro-industrial residues-to-energy: techno-economic and environmental assessment in Brazil. **Biomass and Bioenergy**, Reino Unido, v. 81, n. Apr. p. 521–533, 2015. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/281409334_Agricultural_and_agro-industrial_residues-to-energy_Techno-economic_and_environmental_assessment_in_Brazil. Acesso em: 20 mar. 2021.

QI, Z. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy Conversion and Management**, Reino Unido, v. 48, p. 87–92, 2007. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/222566344_Review_of_Biomass_Pyrolysis_Oil_Pr operties_and_Upgrading_Research. Acesso em: 20 mar. 2021.

ROME. **World food and agriculture Rome**: food and agriculture organization of the United Nations. Cairo: Statistical Year book, 2013. Disponível em: <http://www.fao.org/3/i3591e/i3591e.pdf>. Acesso em: 20 mar. 2021.

SHACKLEY, S. *et al.* Sustainable gasification: biochar systems ? a case-study of rice-husk gasification in Cambodia, part I : context , chemical properties , environmental and health and safety issues. **Energy Policy**, Reino Unido, v. 42 p. 1–10, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0301421511009037>. Acesso em: 20 mar. 2021.

SILVA, C. M. S. *et al.* Biomass torrefaction for energy purposes: definitions and an overview of challenges and opportunities in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Holanda, v. 82, p. 2426–2432, 2018. Disponível em: <https://ideas.repec.org/a/eee/rensus/v82y2018ip3p2426-2432.html>. Acesso em: 20 mar. 2021.

SINGH, S.; CHAKRABORTY, J. P.; MONDAL, M. K. Pyrolysis of torrefi ed biomass : Optimization of process parameters using response surface methodology, characterization, and comparison of properties of pyrolysis oil from raw biomass. **Journal of Cleaner Production**, Holanda, v. 272, p. 122517, 2020. Disponível em: <http://sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652620325646>. Acesso em: 20 mar. 2021.

SONDREAL, E. A. *et al.* Review of advances in combustion technology and biomass cofiring. **Fuel processing technology**, Holanda, v. 71, p. 7-38, 2001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382001001345>. Acesso em: 20 mar. 2021.

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**, Holanda, v. 55, p. 467–481, 2016. Disponível em: https://econpapers.repec.org/article/eeerensus/v_3a55_3ay_3a2016_3ai_3ac_3ap_3a467-481.htm. Acesso em: 20 mar. 2021.

- VAN LOO, S.; KOPPEJAN, J. **The handbook of biomass combustion and co-firing**. Estados Unidos: Earthscan, 2012. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/237079687_The_Handbook_of_Biomass_Combustion_and_Cofiring. Acesso em: 20 mar. 2021.
- VERMA, M. *et al.* Drying of biomass for utilising in co-firing with coal and its impact on environment: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Holanda, v. 71, p. 732–741, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S136403211631156X>. Acesso em: 20 mar. 2021.
- VIEIRA, F. R. **Estudo experimental da pirólise lenta da casca de arroz em reator de leito fixo**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2018. Disponível em: https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/153632/vieira_fr_me_guara.pdf?sequence=3. Acesso em: 20 mar. 2021.
- VIEIRA, F. R. *et al.* Optimization of slow pyrolysis process parameters using a fixed bed reactor for biochar yield from rice husk. **Biomass and Bioenergy**, Reino Unido, v. 132, p. 105412, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0961953419303617>. Acesso em: 20 mar. 2021.
- WANG, C. *et al.* Biomass direct- fi red power generation system in China: an integrated energy , GHG emissions , and economic evaluation for Salix. **Energy Policy**, Reino Unido, v. 84, p. 155–165, 2015. Disponível em: <https://ideas.repec.org/a/eee/enepol/v84y2015icp155-165.html>. Acesso em: 20 mar. 2021.
- YANG, Y. *et al.* Combined heat and power from the intermediate pyrolysis of biomass materials : performance , economics and environmental impact. **Applied Energy**, Reino Unido, v. 191, p. 639–652, 2017.. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0306261917301186>. Acesso em: 20 mar. 2021.
- YING, S. *et al.* Valorization of biomass waste to engineered activated biochar by microwave pyrolysis: progress, challenges, and future directions. **Chemical Engineering Journal**, Holanda, v. 389, p. 124401, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894720303922?via%3Dihub>. Acesso em: 20 mar. 2021.
- YOUSAF, B. *et al.* Systematic investigation on combustion characteristics and emission-reduction mechanism of potentially toxic elements in biomass- and biochar- coal co-combustion systems. **Applied Energy**, Reino Unido, v. 208, p. 142–157, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.10.059>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0306261917314800>. Acesso em: 20 mar. 2021.

APÊNDICE A

1. COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS COMBUSTÍVEIS UTILIZADOS

Para a realização da análise granulométrica levou-se em consideração a resolução da norma NBR 7217-1987. Foram utilizadas peneiras com malha de aço inox da marca BRONZINOX, as malhas utilizadas foram desde serie ASTM 45 até a ASTM 850 (Figura 1A). As peneiras foram organizadas de modo a se encontrarem em uma ordem crescente da base para o topo, formando assim um conjunto único, contado com um fundo tampado para armazenar o material remanescente.

Figura 1A - Distribuição das peneiras da série ASTM



Fonte: Produção do próprio autor.

De modo a conduzir o processo de análise granulométrica foi utilizado um agitador de peneiras, este equipamento nos permite selecionar o tempo e a frequência de agitação, sendo que para os testes realizados foram utilizados 15 minutos e 8 (em uma escala de 0 a 10), respectivamente. O procedimento para os testes consistiu em se pesar a massa inicial de material e ao final do tempo de agitação, retirar e pesar o material retido em cada peneira. Após esse procedimento foi calculado a porcentagem de material retido em cada peneira, obtendo-se diâmetro médio (d_{pi}) de acordo às dimensões das peneiras pela equação (3).

$$\ln d_{pi} = \frac{\ln a_s + \ln a_i}{2} \quad (1.A)$$

sendo a_s a abertura da peneira superior e a_i a abertura da peneira inferior.

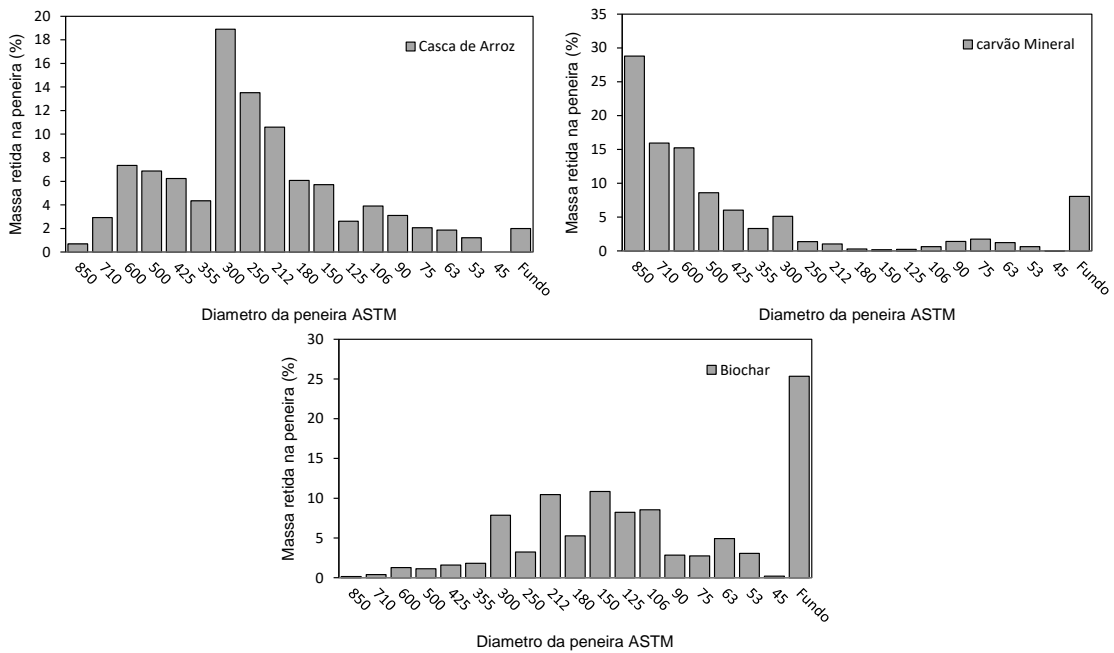
2. PREPARAÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS

Da etapa de caracterização foi possível observar que ambos os materiais, tanto a casca de arroz quanto o carvão mineral, apresentaram fenômenos de decrepitação. Segundo Biswas; Das; Singh (2016) este fenômeno é de valiosa importância para analisar a qualidade de um determinado material, quando utilizado em maiores granulometrias (no presente projeto 462,5 μm). Com o objetivo de determinar a granulometria adequada, na qual esse fenômeno é minimizado, foi realizada uma análise granulométrica de todos os materiais (carvão mineral, casca de arroz e *biochar*).

Antes da realização do peneiramento e análise granulométrica, foi necessária a realização do processo de moagem da casca de arroz e do *biochar*. A casca de arroz foi submetida a um moinho de facas, já o *biochar* a graal e pistilo. Para o carvão mineral não foi necessário um processo de moagem, tendo em vista que, esse foi fornecido moído. Com os materiais em formato de pó com granulometria aberta, estes passaram pelo processo de peneiramento. Na Tabela 1A estão presentes os resultados gerados após o processo de peneiramento dos materiais, sendo determinada a quantidade de massa retida em cada peneira (%) em função do diâmetro da abertura média (d_{pi}).

Na Figura 2A e Tabela 1A podemos observar a distribuição da massa retida em cada peneira, observamos, por exemplo, a casca de arroz apresenta maior quantidade de material retido entre as peneiras com abertura de 300 μm e 180 μm com aproximadamente entre 10 e 20% do material retido, entretanto, apenas 4 % é retido em peneiras com aberturas menores a 106 μm . O carvão mineral apresenta as maiores retenções de material, isto é, entre 10 e 30%, em peneiras acima dos 425 μm . As peneiras com abertura menor a 106 μm apresentaram retenções de 2% a 5% no máximo. Para o *biochar* observa-se que maiores retenções entre 5 e 10% de material foram observadas em peneiras com abertura ente 300 μm e 106 μm , e retenções menores entre 2% a 4%, foram observadas em peneiras com abertura menor a 90 μm .

Figura 2A – Distribuição mássica obtida em cada peneira para cada um dos combustíveis utilizados.



Fonte: Produção do próprio autor.

Como observado na Figura 2A, a distribuição mássica dos combustíveis nas peneiras foi diferente entre eles, isto devido aos diferentes métodos da moagem utilizados. Observa-se que as menores porcentagens mássicas retidas são obtidas em peneiras com aberturas menores a 90 µm. Isto trouxe dificuldade no momento do peneiramento para juntar uma quantidade certa para fazer as misturas carvão / *biochar*, uma vez que massas retidas nas peneiras com aberturas de 75 e 63 µm seriam muito difíceis de ser conseguidas.

Tabela 1A - Análise granulométrica para os combustíveis utilizados no projeto.

ASTM	Casca de Arroz		Carvão Mineral		<i>Biochar</i>	
	d _{pi} (μm)	Distribuição (%)	d _{pi} (μm)	Distribuição (%)	d _{pi} (μm)	Distribuição (%)
850	-	0,69	-	28,8	-	0,16
710	780	2,92	780	15,94	780	0,41
600	655	7,35	655	15,22	655	1,29
500	550	6,88	550	8,6	550	1,13
425	462,5	6,24	462,5	6,05	462,5	1,61
355	390	4,34	390	3,32	390	1,81
300	327,5	18,90	327,5	5,11	327,5	7,86
250	275	13,51	275	1,39	275	3,23
212	231	10,59	231	1,05	231	10,47
180	196	6,08	196	0,3	196	5,26
150	165	5,71	165	0,17	165	10,84
125	137,5	2,61	137,5	0,25	137,5	8,23
106	115,5	3,91	115,5	0,63	115,5	8,56
90	98	3,10	98	1,42	98	2,84
75	82,5	2,07	82,5	1,75	82,5	2,74
63	69	1,87	69	1,25	69	4,93
53	58	1,22	58	0,64	58	3,08
45	49	-	49	0,03	49	0,20
Fundo		1,99		8,06		25,34

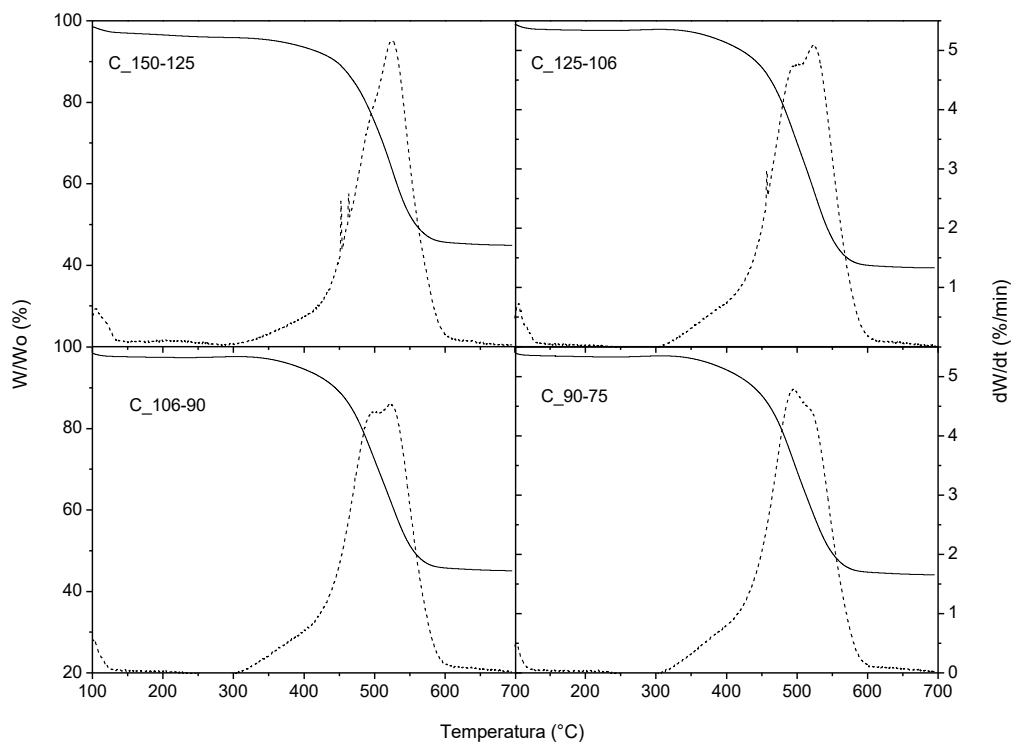
Fonte: Produção do próprio autor.

APÊNDICE B

1. PREPARAÇÃO DAS MISTURAS CARVÃO – *BIOCHAR*

Com a análise granulométrica pode-se perceber que para o carvão mineral não seria possível obter uma quantidade representativa de massa para tamanho de partículas menores a 63 μm (Apêndice A). Assim, foi realizada uma avaliação do fenômeno de decrepitação durante o processo de decomposição térmica para tamanho de partículas maiores que aquelas obtidas nas peneiras com abertura de 63 μm . Na Figura 1B são apresentadas as curvas TG-DTG obtidas nas análises, observa-se nas curvas DTG que, as massas retidas nas peneiras com abertura 150 μm e 125 μm (C_150-125), assim como, 125 μm e 106 μm (C_125-106), ainda apresentam o fenômeno de decrepitação entre 350°C e 450°C de temperatura. O fenômeno de decrepitação parece ter sido minimizado e/ou eliminado das curvas DTG, a partir das massas retidas em peneiras com abertura de 106 μm e 90 μm (C_106-90), assim como 90 μm e 75 μm (C_90-75).

Figura 1B - Curvas TG-DTG da combustão do carvão.

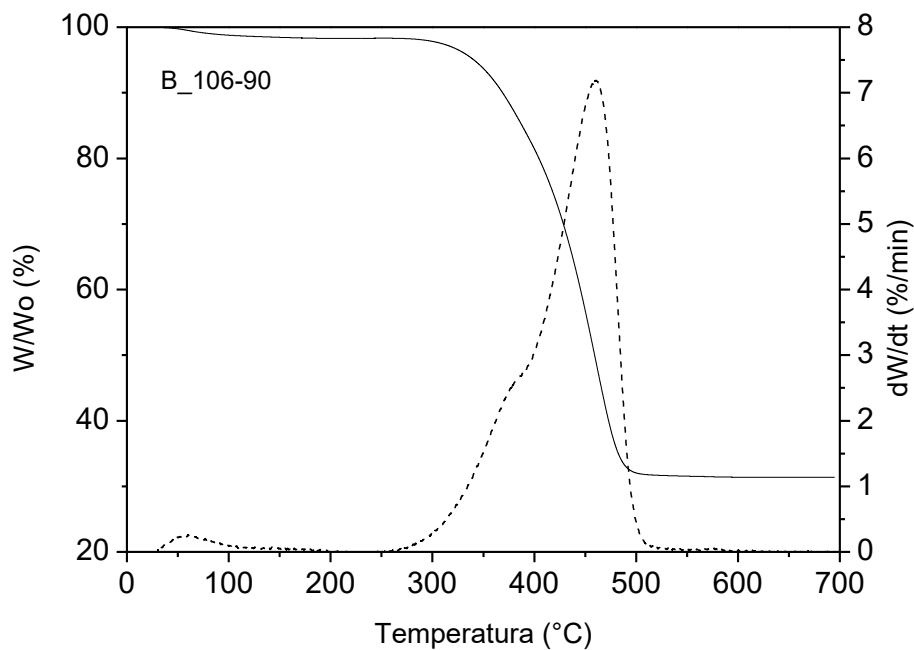


Fonte: Produção do próprio autor.

Uma vez, determinado que a massa de carvão mineral retida nas peneiras com abertura

de 106 μm e 90 μm , como a melhor para serem feitos os ensaios de *co-firing*, realizou-se a análise para avaliar o fenômeno de decrepitação para a massa do *biochar* retida nestas mesmas peneiras (massa retida nas peneiras com abertura de 106 μm e 90 μm). Observa-se que o *biochar*, não apresenta os fenômenos de decrepitação durante a decomposição (Figura 2B).

Figura 2B - Curvas TG-DTG da combustão do biochar.



Fonte: Produção do próprio autor.

Portanto, se selecionou o tamanho de partícula médio de 98 μm (massa retida entre peneiras com abertura de 106 μm e 90 μm) como adequada para realizar as misturas carvão / *biochar*. Assim foi realizada a mistura dos combustíveis como indicado anteriormente na metodologia. As proporções das misturas são apresentadas na Figura 3B.

Figura 3B - Misturas carvão / *biochar* preparadas.



Fonte: Produção do próprio autor.