

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DA TORREFAÇÃO CONTÍNUA DE CASCA DE ARROZ
COMO PRÉ-TRATAMENTO PARA PIRÓLISE RÁPIDA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Olivia Paniz Fleig

Porto Alegre

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Estudo da Torrefação Contínua de Casca de Arroz como Pré-Tratamento para Pirólise Rápida

Olivia Paniz Fleig

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de concentração:

Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Linha de Pesquisa:

Projeto, Simulação, Modelagem, Controle e Otimização de Processos Químicos e Bioprocessos.

Orientadores:

Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler

Prof^a. Dr^a. Luciane Ferreira Trierweiler

Porto Alegre

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Estudo da Torrefação Contínua de Casca de Arroz como Pré-Tratamento para Pirólise Rápida*, elaborada por *Olivia Paniz Fleig*, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Juliana Silveira Espíndola

Prof^a. Dr^a. Cláudia Alcaraz Zini

Prof. Dr. Oscar William Perez Lopez

Resumo

A casca de arroz (CA) é um dos resíduos mais gerados no Brasil. Uma das possíveis utilizações deste resíduo é realizar a pirólise rápida da CA, aumentando o valor agregado desta biomassa. Para melhorar a qualidade dos produtos da pirólise rápida realiza-se um pré-tratamento da biomassa antes de ser pirolisada. Torrefação é a degradação térmica de biomassas, com temperaturas entre 200 e 300 °C em atmosfera inerte. Deste processo é produzida uma fração líquida composta de água e voláteis, uma fração gasosa e uma fração sólida, a biomassa torrefada. Neste trabalho a torrefação foi aplicada como pré-tratamento para pirólise rápida. Explorou-se a influência da torrefação nas propriedades físico-químicas do biochar e do bio-óleo pós pirólise. A reação de torrefação foi executada em um reator de leito fluidizado de maneira contínua a 290 °C. A biomassa torrefada foi pirolisada a 500 °C e a 750 °C no mesmo reator e sob o mesmo regime usado na torrefação. Para comparação foram realizadas reações de pirólise sob as mesmas condições anteriores, mas sem qualquer pré-tratamento da CA. A amostra com torrefação e pirolisada a 500 °C apresentou o maior rendimento de biochar (44,2 %). A torrefação não afetou a área superficial específica do biochar, entretanto o aumento da temperatura para 750 °C propiciou uma área de 16,7 m²/g. As propriedades combustíveis do bio-óleo foram melhoradas tanto pela presença da torrefação, quanto pelo aumento de temperatura de processamento. O maior valor de poder calorífico superior foi apresentado pela amostra sem torrefação e apenas pirolisada a 750 °C, de 28 MJ/kg, que também apresentou o menor teor de água das amostras, 5,9 %. A torrefação também foi capaz de diminuir a acidez (aumentar o pH) das amostras de bio-óleo.

Palavras-chave: casca de arroz, torrefação, pirólise rápida, bio-óleo.

Abstract

The rice husk (RH) is one of the most generated residues in Brazil. One of the possible uses of this waste is to carry out the fast pyrolysis of RH, increasing the added value of this biomass. To improve the quality of the fast pyrolysis products, the biomass is pre-treated before being pyrolyzed. Torrefaction is the thermal degradation of biomass, with temperatures between 200 and 300 °C in inert atmosphere. This process produces a liquid fraction composed of water and volatiles, a gaseous fraction and a solid fraction, the torrefied biomass. In this work, torrefaction was applied as a pre-treatment for fast pyrolysis. The influence of torrefaction on the physical and chemical properties of biochar and bio-oil after pyrolysis was explored. The torrefaction reaction was performed in a fluidized bed reactor in a continuous mode at 290 °C. The torrefied biomass was pyrolyzed at 500 °C and 750 °C in the same reactor and under the same regimen used for torrefaction. For comparison, pyrolysis reactions were performed under the same previous conditions, but without any pre-treatment of RH. The sample with torrefaction and pyrolysis at 500 °C presented the highest biochar yield (44.2 %). The torrefaction did not affect the specific surface area of the biochar, however the increase in temperature to 750 °C provided an area of 16.7 m²/g. The fuel properties of bio-oil were improved both by the presence of torrefaction and by the increase in processing temperature. The highest value of high heating value was presented by the sample without torrefaction and only pyrolyzed at 750 °C, of 28 MJ/kg, which also presented the lowest water content of the samples, 5.9 %. Torrefaction was also able to decrease the acidity (increase the pH) of the bio-oil samples.

Keywords: rice husk, torrefaction, fast pyrolysis, bio-oil.

Agradecimentos

Aos meus orientadores Prof. Dr. Jorge Trierweiler e Prof^a. Dr^a. Luciane Trierweiler pela orientação, pelo suporte e confiança despositada em mim.

Aos meus pais, Frederico e Norma, por sempre me apoiarem e acreditarem em mim e todo o amor e carinho dados durante todos estes anos.

Ao Felipe pelo apoio, incentivo, amor, carinho e parceria durante toda esta trajetória, muitas vezes acreditando em mim mais do que eu mesma.

Ao meu “co-orientador não oficial”, Lucas Raymundo, pelas inúmeras explicações, ideias, risadas e toda a parceria de trabalho no laboratório e fora dele.

Aos bolsistas, Emilly da Rocha, Ezequiel Freire, Charles Viegas, Gabriel Scherer, Fernando Zorzi, Heron Dilelio, Vitória Dallago e Sr. Nelson Yang, por jamais medirem esforços para me ajudarem, por tornarem os dias de trabalho mais leves e alegres e pela amizade. Também agradeço à Carol Weber e Débora Gonçalves pela amizade, apoio e explicações.

Aos técnicos da Central Analítica por serem sempre muito solícitos e gentis.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo fomento durante esta pesquisa.

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 Motivação.....	1
1.2 Objetivos do trabalho.....	3
1.2.1 Objetivo geral	3
1.2.2 Objetivos específicos	3
1.3 Estrutura da dissertação	3
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica	4
2.1 Casca de arroz	4
2.1.1 Produção de arroz no Rio Grande do Sul.....	5
2.1.2 Caracterização da casca de arroz.....	5
2.2 Pirólise	8
2.2.1 Tipos de pirólise.....	8
2.2.2 Pirólise rápida	9
2.3 Produtos da pirólise rápida e suas aplicações	10
2.3.1 Gases.....	10
2.3.2 Biochar.....	10
2.3.3 Bio-óleo.....	11
2.4 Torrefação	13
Capítulo 3 – Materiais e Métodos	17
3.1 Identificação das amostras.....	17
3.2 Caracterização da biomassa e dos produtos.....	18
3.2.1 Determinação da umidade da biomassa	18
3.2.1.1 Análise Elementar	19
3.2.1.2 Análise Próxima	19
3.2.2 Área superficial específica (S_{BET})	19
3.2.3 Poder calorífico superior (PCS)	19
3.2.4 Análise termogravimétrica	19
3.2.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	20
3.2.6 Potencial Hidrogeniônico pH	20
3.2.7 Titulação Karl Fischer	20
3.2.8 Ressonância magnética (RMN)	20
3.2.9 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)	20
3.2.10 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)	20
3.3 Preparação da biomassa	21
3.4 Rendimentos mássicos	21
3.5 Descrição da planta laboratorial	21
3.5.1 Reator de leito fluidizado	22
3.5.2 Alimentação de biomassa.....	24
3.5.3 Separação dos produtos	24
3.6 Procedimento Experimental	25
3.6.1 Torrefação Contínua	25
3.6.2 Pirólise Rápida contínua	26
Capítulo 4 – Resultados e discussão	28
4.1 Caracterização da biomassa	28
4.2 Determinação da temperatura de torrefação	29
4.3 Rendimentos mássicos dos produtos da pirólise.....	29
4.4 Análise termogravimétrica	31

4.5	Caracterização do biochar	32
4.5.1	Propriedades básicas do biochar	32
4.5.2	Análise de FTIR do biochar	34
4.6	Caracterização fração orgânica do bio-óleo	36
4.6.1	Propriedades básicas da fração orgânica do bio-óleo	36
4.6.2	Ressonância magnética nuclear	38
4.7	Caracterização produto líquido da torrefação	40
4.8	Caracterização fração aquosa do bio-óleo.....	41
Capítulo 5 – Conclusão e Sugestões para Trabalhos Futuros		42
Referências		44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Participação das atividades agro-industriais na geração de resíduos. Fonte: FEPAM.....	2
Figura 2: Etapas de beneficiamento do arroz. Fonte: FONTOURA (2015)	4
Figura 3: Geração de resíduos derivados do arroz no Rio Grande do Sul. Fonte: PRESSI; FÉRIS (2019).....	5
Figura 4: Hemicelulose, celulose e lignina em biomassas. Fonte: WANG et al. (2017a)	6
Figura 5: Curva de DTG dos componentes básicos de biomassas lignocelulósicas. Fonte: DI BLASI (2008).....	9
Figura 6: Biochar de pirólise de casca de arroz.	10
Figura 7: Fases do bio-óleo de pirólise de casca de arroz.	11
Figura 8: Representação esquemática do equipamento em escala laboratorial.....	21
Figura 9: Imagem da planta laboratorial utilizada nos experimentos.	22
Figura 10: Reator de leito fluidizado de pirólise rápida e torrefação.	23
Figura 11: Fluxograma esquemático do procedimento experimental.....	25
Figura 12: Curvas de DTG das amostras torrefadas.	29
Figura 13: Rendimentos mássicos dos produtos de pirólise.	30
Figura 14: TGA e DTG da casca <i>in natura</i> e dos produtos sólidos.....	32
Figura 15: FTIR da casca de arroz <i>in natura</i>	34
Figura 16: FTIR do biochar de P-CA500.	35
Figura 17: FTIR do biochar de P-TS500.....	35
Figura 18: FTIR do biochar de P-CA750.	36
Figura 19: RMN de ¹³ C de fração orgânica de bio-óleo.....	39
Figura 20: RMN de ¹ H de fração orgânica de bio-óleo.....	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados de produção das principais culturas do Brasil, média dos anos de 2018 e 2019 e a perspectiva de produção de resíduos no Brasil nos anos de 2019 e 2020	1
Tabela 2: Composição (%) próxima, elementar e química e Poder Calorífico Superior (MJ/kg) de cascas de arroz.	7
Tabela 3: Composição (%) das cinzas de cascas de arroz.....	7
Tabela 4: Rendimentos obtidos nos diferentes modos de pirólise de madeira.	8
Tabela 5: Características negativas do bio-óleo.....	13
Tabela 6: Identificação das amostras.	17
Tabela 7: Análises realizadas para cada produto.	18
Tabela 8: Temperatura de operação e matéria-prima.....	26
Tabela 9: Caracterização da biomassa.	28
Tabela 10: Rendimentos mássicos dos produtos da pirólise rápida.	29
Tabela 11: Propriedades da casca de arroz e das amostras pirolisadas.	33
Tabela 12: Resultado das análises da FOBO.....	37
Tabela 13: Percentual dos núcleos de hidrogênio e carbono pela integração do sinal baseada em RMN de ^1H e RMN de ^{13}C . Análise dos grupos do bio-óleo de acordo com a faixa de deslocamento químico.....	38
Tabela 14: Teor de água, pH e percentual dos núcleos de hidrogênio e carbono baseada em ^1H RMN e ^{13}C RMN de TL.....	40
Tabela 15: Teor de água e composição básica da FABO.	41

Capítulo 1 – Introdução

Neste capítulo são apresentadas as motivações para a escolha do tema e desenvolvimento do presente trabalho. São apresentados os cenários do Brasil e do estado do Rio Grande do Sul em relação à casca de arroz. Também são apresentados os objetivos geral e específicos deste trabalho. Por fim é apresentada a estrutura desta dissertação.

1.1 Motivação

O Brasil tem uma economia fortemente dependente dos setores primários de produção agrícola e florestal. O que reflete na representação significativa de biomassas na matriz energética nacional (DA SILVA et al., 2018). Segundo FILHO et al. (2017) cerca de 1/3 de toda a produção agrícola é desperdiçada, seja durante as etapas de processamento ou por não utilização. Entretanto, em todas as atividades humanas são gerados resíduos sólidos, de nossas casas às grandes instalações agrícolas e industriais (DEUS et al., 2015) e durante todas as etapas do processo produtivo. A Tabela 1 mostra os dados da produção brasileira de culturas de acordo com os boletins de acompanhamento das safras produzidas no Brasil nos anos de 2018 e de 2019 (CONAB, 2019; EDUARDO; OLIVEIRA, 2019) e uma perspectiva de geração de resíduos nos anos de 2019 e 2020, segundo FOSTER-CARNEIRO et al. (2013).

Tabela 1: Dados de produção das principais culturas do Brasil, média dos anos de 2018 e 2019 e a perspectiva de produção de resíduos no Brasil nos anos de 2019 e 2020

Itens	Produção 2018/19 (10^9 kg)	Resíduos 2019/20 (10^9 kg)
cana-de-açúcar	620,4	196,46
soja	115,0	168
milho	100,0	99,57
arroz	10,5	21,03
algodão	6,8	5,92
trigo	5,2	10,03

Fonte: FOSTER-CARNEIRO et al. (2013) e CONAB (2019)

O estado do Rio Grande do Sul (RS) é um dos maiores produtores agrícolas do país. É o terceiro maior produtor de grãos e o maior produtor de arroz do país, além de grande produção de óleos vegetais, frutas e vegetais. Juntamente com a produção agrícola, as indústrias são uma parcela importante na economia do RS, sendo responsável por quase 25 % do valor bruto do PIB (ATLAS SOCIOECONÔMICO DO RIO GRANDE DO SUL, [s.d.]). Entre as indústrias, se destaca a presença nos setores de metalurgia, química, taninos, couro e vinhos. E nestas indústrias são gerados diversos resíduos, como mostrado na Figura 1.

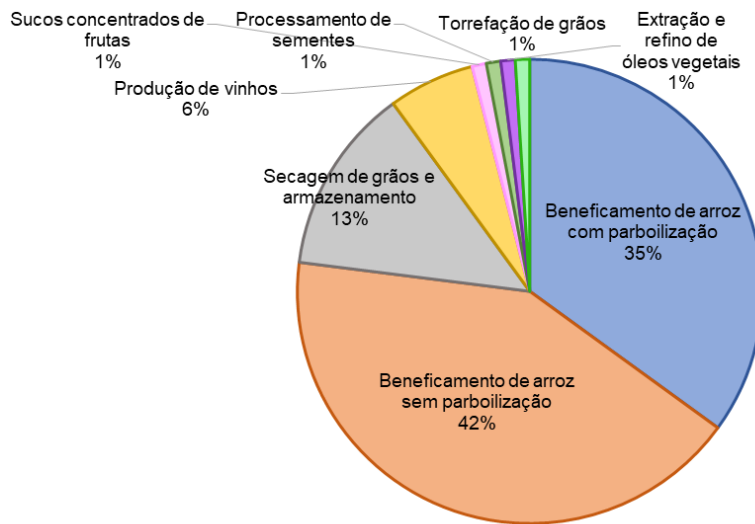


Figura 1: Participação das atividades agroindustriais na geração de resíduos.

Fonte: FEPAM

A atividade que mais gera resíduos no Rio Grande do Sul é o beneficiamento de arroz, responsável por produzir 77 % dos resíduos do setor agroindustrial. Segundo a Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler (FEPAM), no ano de 2016 foram geradas cerca de 1 milhão de toneladas de casca de arroz. Desse montante, 44 % são queimados para a secagem do próprio arroz ou na produção de energia elétrica (FONTOURA, 2015). O restante, 56 %, encontra-se inexplorado ou subutilizado, representando um potencial problema ambiental.

Entre as opções de aplicações para a casca de arroz estão a sua utilização na produção de papel, já que esta biomassa apresenta cerca de 32 % de celulose em sua composição, uso como condicionante do solo, como componente do cimento, promovendo uma maior resistência e durabilidade ao concreto. Também é pensada a utilização das cinzas da casca de arroz como substituto para o talco na indústria automobilística (LORENZETT et al., 2012). Pode-se também gerar químicos verdes, como ácido levulínico e ácido fórmico, a partir da casca de arroz (FLEIG et al., 2018). Nos últimos anos também se cita o uso da casca de arroz como fonte de sílica, para aplicação na indústria de cosméticos e higiene, como clarificante na indústria de cerveja (FERNANDES et al., 2014).

Além destas, uma possível solução para a grande quantidade de casca de arroz inexplorada são as rotas termoquímicas, que agregam valor a este resíduo. MAYER et al (2006) citam a pirólise como uma das principais e mais vantajosas rotas termoquímicas.

Por sua vez, a torrefação da casca de arroz surge como um pré-tratamento para pirólise, retirando umidade e compostos voláteis da biomassa, gerando produtos da pirólise com melhor qualidade e conseqüentemente maior valor agregado.

1.2 Objetivos do trabalho

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito da torrefação da casca de arroz como etapa de pré-tratamento da pirólise e os efeitos na distribuição e caracterização dos produtos da pirólise rápida.

1.2.2 Objetivos específicos

- Desenvolver uma metodologia experimental de operação de pirólise rápida e torrefação;
- Caracterização e comparação da qualidade dos produtos obtidos nos experimentos;
- Identificar através das propriedades dos produtos sólido e líquido a viabilidade da torrefação como pré-tratamento para a pirólise rápida;
- Avaliar o efeito da temperatura de pirólise sobre a distribuição dos produtos e propriedades do biochar e do bio-óleo.

1.3 Estrutura da dissertação

Neste capítulo foi realizada a apresentação geral desta dissertação, com as motivações e os objetivos para o seu desenvolvimento.

No Capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica referente aos conceitos e informações que embasaram o andamento da pesquisa.

O Capítulo 3 apresenta os procedimentos experimentais realizados, bem como a descrição do aparato onde foram realizados os experimentos e as metodologias empregadas para analisar os produtos resultantes dos experimentos.

O Capítulo 4 apresenta os principais resultados e são feitas discussões e comparações com a literatura a respeito dos mesmos.

No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões finais e as sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são apresentados os principais temas necessários para o desenvolvimento deste trabalho. São discutidos os principais resíduos industriais e agrícolas no Brasil e no Rio Grande do Sul, a disponibilidade e características relevantes da casca de arroz. Em seguida, é apresentado o processo de torrefação e de pirólise rápida. Por fim, são apresentados os principais destinos dos produtos da pirólise de casca de arroz.

2.1 Casca de arroz

O arroz é um dos alimentos mais consumidos no mundo, principalmente no Brasil e na Ásia. O brasileiro consome em média 41 kg de arroz por ano (FERREIRA; WANDER; SILVA, [s.d.]). Entretanto, para o arroz ser consumido é necessário passar por etapas de beneficiamento. As etapas de beneficiamento do arroz branco são ilustradas na Figura 2.

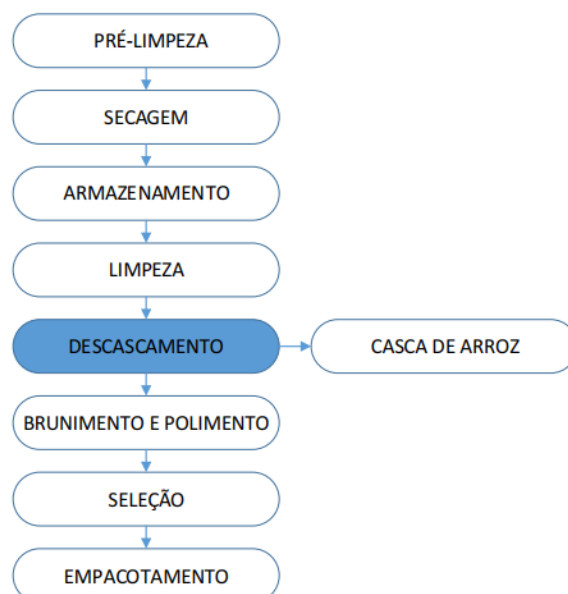


Figura 2: Etapas de beneficiamento do arroz. Fonte: FONTOURA (2015)

Segundo LORENZETT et al. (2012) nas etapas de beneficiamento são gerados resíduos, principalmente a casca do arroz, o farelo e a quirera, que são os grãos quebrados. A casca

corresponde a 20 % do peso total do grão do arroz, a quirera equivale a 5 % e o farelo a 9 %. O farelo e a quirera são destinados à alimentação animal. Entretanto a casca possui alto teor de cinzas e de sílica, devendo ser direcionada ao processamento termoquímico (LORENZETT; NEUHAUS; SCHWAB, 2012).

2.1.1 Produção de arroz no Rio Grande do Sul

O estado do Rio Grande do Sul detém a maior produção de arroz do Brasil, cerca de 70 % de um total de 8 milhões de toneladas na safra de 2017/2018 (BRAZILIAN RICE, [s.d.]). Conforme a Figura 3 em quase todo o território do estado são gerados resíduos do processamento do arroz. As principais cidades produtoras de arroz são: São Borja, Itaqui, Uruguaiana, Alegrete, Dom Pedrito, Cachoeira do Sul, Camaquã, Mostardas, Arroio Grande e Santa Vitória do Palmar

A colheita de arroz é mais acentuada entre os meses de janeiro a maio, mas o processo de beneficiamento ocorre durante todos os meses do ano. Logo, há casca de arroz disponível e ociosa ao longo de todo o ano.

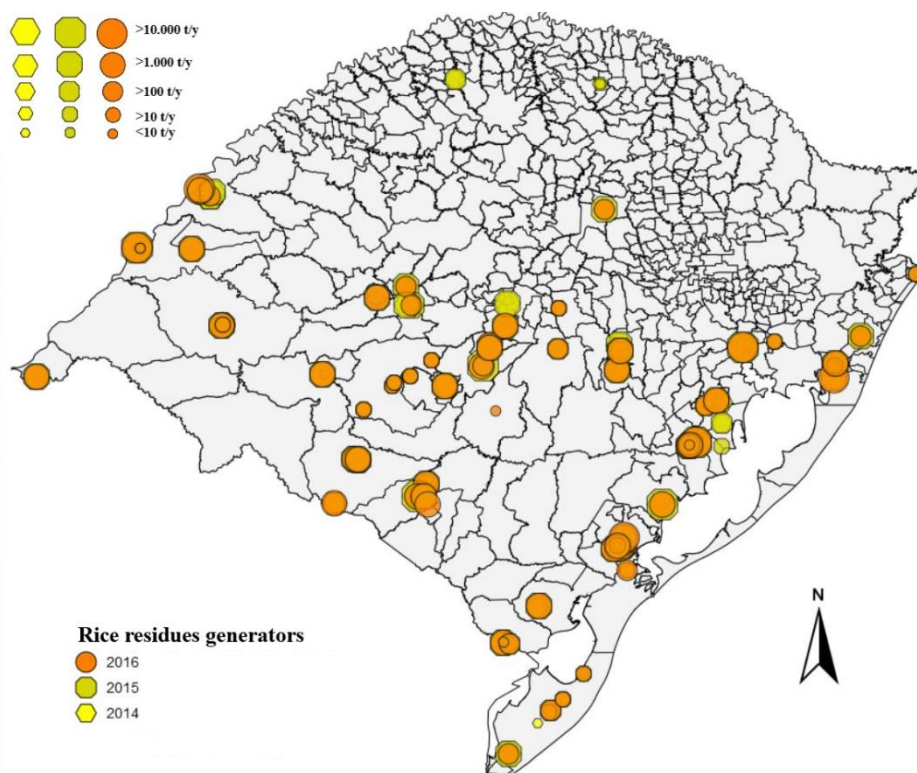


Figura 3: Geração de resíduos derivados do arroz no Rio Grande do Sul.

Fonte: PRESSI; FÉRIS (2019)

2.1.2 Caracterização da casca de arroz

A casca de arroz é uma biomassa lignocelulósica, ou seja, os seus componentes principais são celulose, hemiceluloses, lignina, havendo também pequenas quantidades de extrativos e cinzas. As macromoléculas de celulose formam microfibras duras, como o esqueleto da parede celular. A celulose se conecta com as hemiceluloses e lignina por ligações de hidrogênio, enquanto a lignina e as hemiceluloses se ligam tanto por ligações covalentes quanto de hidrogênio (WANG et al., 2017a). A Figura 4 mostra uma ilustração

esquemática dos três principais componentes de biomassas lignocelulósicas, como a casca de arroz.

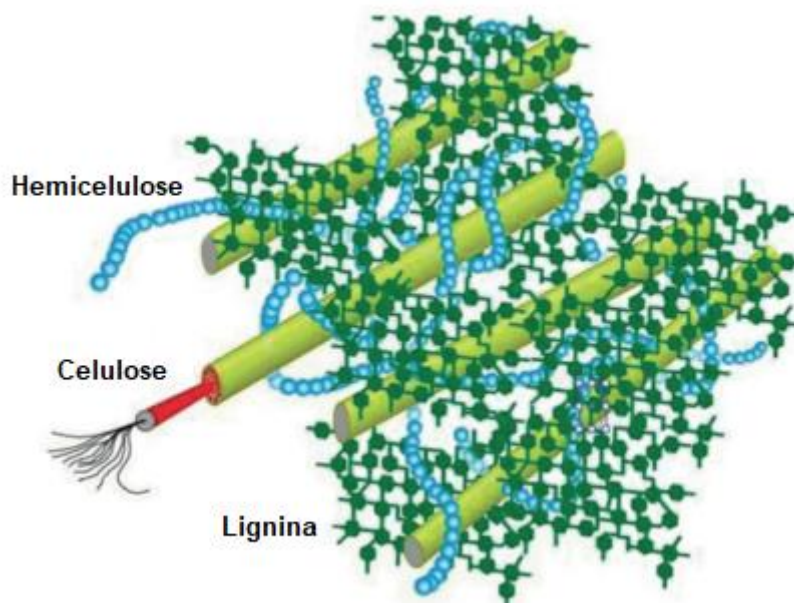


Figura 4: Hemicelulose, celulose e lignina em biomassas.

Fonte: WANG et al. (2017a)

A celulose é um polissacarídeo linear e macromolecular constituído por uma longa cadeia de unidades de glicose. A fórmula química da celulose é $(C_6H_{10}O_5)_n$ em que o n representa o grau de polimerização e é característico de cada biomassa. Diferentemente da celulose, as hemiceluloses são compostas de heteropolissacarídeos de cadeia curta e apresentam estrutura amorfa e ramificada. O grau de polimerização das hemiceluloses é bem menor que o da celulose. As unidades de monossacarídeos que constituem as hemiceluloses incluem principalmente hexoses (glicose, manose e galactose) e pentoses (xilose e arabinose), além de uma pequena quantidade de frutose. A lignina apresenta uma matriz aromática que acrescenta força e rigidez às paredes celulares. Ela é um polímero amorfo tridimensional composto basicamente de três álcoois conhecidos como álcool cumarílico, coniferílico e sinapílico (WANG et al., 2017a).

A quantidade de cada um dos três componentes majoritários varia dependendo do tipo de biomassa. As composições químicas de cascas de arroz conforme dados da literatura, assim como as composições baseadas na análise elementar e próxima, são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Composição (%) próxima, elementar e química e Poder Calorífico Superior (MJ/kg) de cascas de arroz.

	Componente	CAI et al. (2017)	CHEN et al. (2018)	ZHANG et al. (2018)	ZHANG et al. (2016a)	CHEN et al. (2014)
Análise próxima	Voláteis	78,06	68,7	75,5	-	64,89
	Cinzas	14,8	15	11,8	-	15,28
	Carbono fixo	6,6	16,3	13,2	-	19,83
Análise elementar	[C]	42,1	40,8	41,1	-	42,13
	[H]	5,6	5,3	5,7	-	5,4
	[N]	0,4	0,6	1,1	-	0,55
	[O]	37,2	38,2	40,7	-	36,47
Composição química	Celulose	-	-	-	41,05	40,19
	Hemiceluloses	-	-	-	19,05	19,63
	Lignina	-	-	-	14,45	14,43
	Extrativos	-	-	-	8,95	10,15
PCS*	-	16,8	16,4	16,5	-	16,9

* O PCS foi calculado a partir da expressão presente no item 3.2.4.

Percebe-se que a biomassa possui um alto teor de cinzas, maior que 10 %, o que dificulta operações como moagem e pelletização. Os componentes em percentual mássico das cinzas de cascas de arroz são abordados na Tabela 3. A sílica é o composto mais abundante na casca de arroz e está em sua forma hidratada.

Tabela 3: Composição (%) das cinzas de cascas de arroz.

Composto	ALVAREZ et al. (2014)	MARTÍNEZ et al. (2011)	LIMA et al. (2011)
SiO ₂	98,02	93,5	82,6
Al ₂ O ₃	0,52	0,16	0,4
Fe ₂ O ₃	0,11	0,11	0,5
MnO	0,01	0,15	0,3
MgO	0,11	0,31	0,7
CaO	0,23	0,38	0,9
Na ₂ O	0,1	0,01	-
K ₂ O	0,38	2,29	1,8
TiO ₂	0,02	-	-
P ₂ O ₅	0,08	0,59	0,9
outros	0,42	2,5	11,9

2.2 Pirólise

Pirólise é a decomposição térmica de biomassas em temperaturas entre 300 e 800 °C na ausência de oxigênio (BRIDGWATER, 2011). A biomassa converte-se em bio-óleo (produto líquido), biochar/carvão (produto sólido) e gases não condensáveis (DAI et al., 2019a). A pirólise causa uma ruptura irreversível da matéria orgânica provocando profundas mudanças nas propriedades físico-químicas da biomassa principalmente para a formação de bio-óleo (KANAUJIA et al., 2014).

2.2.1 Tipos de pirólise

A distribuição dos produtos da pirólise é afetada por uma série de fatores, incluindo o tipo de biomassa, temperatura de operação, tipo do reator e o modo de operação (DAI et al., 2019a). Estes e outros parâmetros podem ser empregados em faixas amplas caracterizando diferentes modos de pirólise (BRIDGWATER, 2011). A Tabela 4 apresenta os diferentes modos de pirólise, bem como as condições de operação (temperatura e tempo de reação). São apontados também os rendimentos mássicos dos produtos de pirólise de madeira. Os rendimentos mássicos estão em base seca.

Tabela 4: Rendimentos obtidos nos diferentes modos de pirólise de madeira.

Modo	Temperatura	Tempo de reação	Líquido	Gás	Sólido
Rápida	500 °C	1 s	75%	13%	12%
Intermediária	500 °C	10 a 30 s	50%	25%	25%
Lenta (carbonização)	400 °C	dias	30%	35%	35%
Gaseificação	750 a 900 °C	minutos	5%	85%	10%
Torrefação	290 °C	1 s a 60 minutos	0 (não coletado)	20%	80%

Fonte: Adaptado de BRIDGWATER (2012)

Baixas temperaturas de operação e altos tempos de reação favorecem a produção de biochar. Já altas temperaturas e longos tempos de residência aumentam a conversão da biomassa em gás. E temperaturas moderadas e curtos tempos de reação promovem a formação de bio-óleo (BRIDGWATER, 2006).

A Figura 5 representa o DTG dos macroconstituintes da casca de arroz. O DTG indica o percentual de degradação dos componentes nas respectivas temperaturas. Percebe-se que hemiceluloses são as primeiras a serem degradadas, em temperaturas próximas de 220 °C. Para a degradação da celulose são necessárias temperaturas intermediárias, na faixa dos 350 °C e a lignina, o composto mais estável termicamente, é degradada em altas temperaturas (CHEN et al., 2017), a partir de 500°C. YANG et al. (2007) citam que a pirólise das hemiceluloses ocorre principalmente na faixa de 220 a 315 °C e pirólise da celulose começa em 315 °C até 400 °C. Entretanto, a lignina com uma complexa estrutura é decomposta em uma ampla faixa de temperatura, variando de 160 até 900 °C.

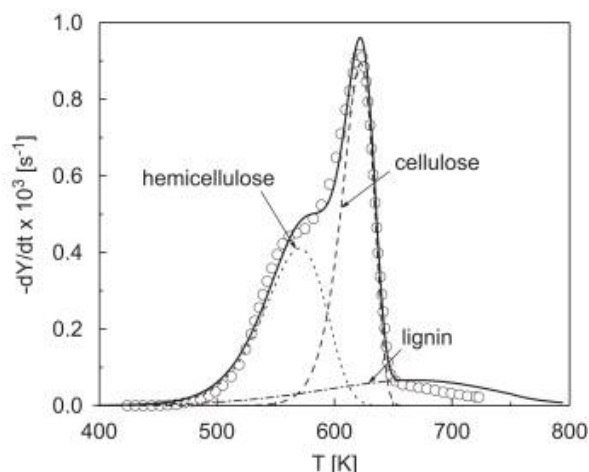


Figura 5: Curva de DTG dos componentes básicos de biomassa lignocelulósica.
Fonte: DI BLASI (2008)

2.2.2 Pirólise rápida

Na pirólise rápida a biomassa é decomposta para gerar principalmente vapores e aerossóis e um pouco de carvão. Os vapores e os aerossóis podem ser condensados gerando um líquido de coloração marrom com poder calorífico entre 16 e 17 MJ/kg. Já a pirólise lenta tradicional resulta em uma maior produção de carvão (BRIDGWATER, 2006).

Segundo BRIDGWATER (2011) as principais características da pirólise rápida são:

- Altas taxas de aquecimento e de transferência de calor para a biomassa, requerendo tamanhos reduzidos das partículas de biomassa durante a alimentação;
- Temperatura de operação cuidadosamente controlada em torno de 500 °C; dependendo da biomassa;
- Tempos de residência curtos, na ordem de 3 segundos;
- Rápida remoção de biochar para minimizar a catálise de reações secundárias;
- Rápida condensação dos vapores para evitar reações secundárias e fracionamento do bio-óleo.

Pode-se citar como uma das principais vantagens da pirólise rápida um maior rendimento de bio-óleo, que é a fração de produtos que contém os compostos com maior potencial de aplicação, tanto como combustível, quanto como fonte de químicos com alto valor agregado. A maior produção de fração líquida agrega ainda outras vantagens como:

- Armazenamento, o líquido pode ser armazenado em tanques a pressão atmosférica. Sem necessidade de compressores, que é essencial para gases.
- Possibilidade de bombeamento, facilitando o carregamento e distribuição do produto líquido.

2.3 Produtos da pirólise rápida e suas aplicações

Da pirólise são gerados três produtos: os gases, o biochar e o bio-óleo.

2.3.1 Gases

Os gases gerados durante o processo de pirólise são geralmente compostos por dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H_2), hidrocarbonetos com baixo teor de carbono, como metano (CH_4), etano (C_2H_6), eteno (C_2H_4) e pequenas quantidades de outros gases, como propano (C_3H_8), amônia (NH_3), óxidos de nitrogênio (NO_x) e óxidos de enxofre (SO_x). Possuem poder calorífico inferior entre 10 e 20 MJ/m^3 (KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

O gás de pirólise pode ser aplicado na geração de calor e de eletricidade, como gás de combustão em motores de ignição, tanto diretamente aplicado quanto em co-combustão com carvão. Também pode ser utilizado para a obtenção de compostos gasosos, incluindo CH_4 e H_2 . Outra aplicação bastante comum é na integração energética do processo de pirólise, em que é usado como gás de arraste ou para pré-aquecer o gás inerte (KAN et al., 2016).

2.3.2 Biochar

O biochar é o principal produto sólido, contém sólidos orgânicos não reagidos e resíduos carbonáceos produzidos a partir da decomposição parcial ou completa dos componentes da biomassa. As propriedades físicas, químicas e mecânicas do biochar dependem principalmente do tipo de biomassa e dos parâmetros operacionais da pirólise (KAN; STREZOV; EVANS, 2016). A Figura 6 mostra um exemplo de biochar de pirólise rápida de casca de arroz obtido neste trabalho.



Figura 6: Biochar de pirólise de casca de arroz.

A estrutura superficial do biochar adquirida pelo pirólise confere a potencialidade de uso para filtração e adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos, especialmente após ativação física e química do biochar (KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

O biochar possui uma gama de nutrientes para as plantas, como nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, manganês, enxofre, sódio, cálcio, ferro, cobre etc., o que possibilita usá-los como fertilizantes de solo. Também são utilizados para sequestro de carbono, reduzindo o carbono atmosférico (KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

Do biochar também podem ser obtidas as cinzas, estas são empregadas em diversas aplicações. Uma das aplicações é a síntese de catalisadores; SCHMITZ (2019) propôs o uso das cinzas de casca de arroz na síntese de zeólitas de diversos tipos. Em Itaqui – RS, a empresa *Oryzasil* utiliza a casca de arroz em um processo de obtenção da sílica precipitada amorfa (ORYZASIL SÍLICAS NATURAIS, [s.d.]).

2.3.3 Bio-óleo

O produto líquido da pirólise rápida é o bio-óleo, um líquido marrom, com odor semelhante ao de fumaça, constituído por uma mistura de compostos orgânicos e uma grande quantidade de água (BRIDGWATER, 2006). Esta mistura de compostos orgânicos é muito complexa porque eles são formados pela fragmentação e despolimerização das hemiceluloses, celulose e lignina (ALVAREZ et al., 2014). Os compostos orgânicos são diversos, tais como álcoois, cetonas, ácidos, aldeídos, fenóis, ésteres, éteres, furanos, açúcares, alcenos, compostos nitrogenados e oxigenados variados, bem como partículas sólidas. O teor de água depende da umidade inicial da biomassa e dos parâmetros da pirólise (KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

Os bio-óleos geralmente apresentam uma baixa estabilidade, o que resulta na separação em duas fases: a fase leve é aquosa e a fase mais pesada é a orgânica. A fase aquosa possui coloração mais clara e é rica em água e ácidos. Enquanto a segunda fase é de maior interesse pois é rica em compostos orgânicos e possui um maior poder calorífico, tendo uma coloração mais escura e com odor mais proeminente devidos seus compostos (CEN et al., 2019) (CHEN et al., 2017). A Figura 7 apresenta as duas fases de um bio-óleo proveniente da pirólise de casca de arroz obtidas neste trabalho.

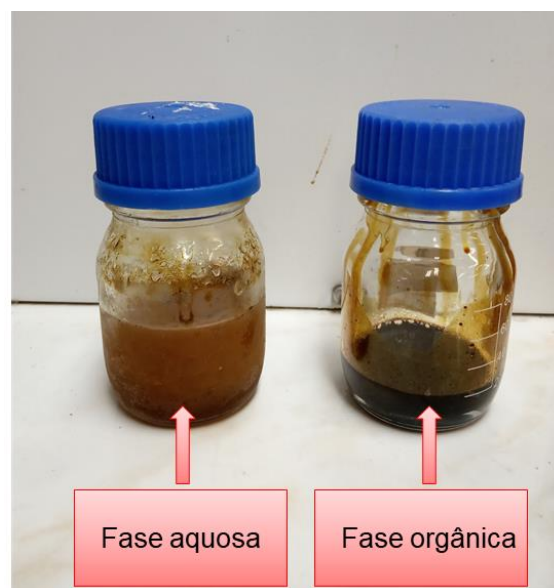


Figura 7: Fases do bio-óleo de pirólise de casca de arroz.

O bio-óleo é habitualmente o produto mais desejado da pirólise, já que apresenta a maior gama de aplicações e o maior valor agregado. Possui uma densidade energética

maior que a da biomassa, pode ser facilmente armazenado e transportado (BALAT, 2011). As aplicações mais comuns são como combustíveis para geração de calor e eletricidade em caldeiras, fornos e incineradores (GRAHAM et al., 1994), motores a diesel (CHIARAMONTI et al., 2003) e turbinas a gás (CRAYFORD et al., 2010).

Adicionalmente podem ser utilizados como matéria-prima para obtenção de químicos, como fenóis para produção de resinas, aditivos para fertilizantes e produtos farmacêuticos, agentes aromatizante, como o glicolaldeído na indústria alimentícia, que é utilizado para escurecer e aromatizar carnes (KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

O bio-óleo integral pode ser usado na obtenção de produtos químicos úteis. Por exemplo, ácidos carboxílicos e fenóis podem reagir facilmente com cal para formar sais de cálcio e fenatos. Baseado nesta propriedade, a empresa *Dynamotive Corporation* desenvolveu um produto (*BioLime*) para o sequestro de SO_x das emissões na combustão de carvão. Outro exemplo é o uso do bio-óleo como preservante de madeiras, como uma alternativa ao creosoto. Alguns fenólicos presentes no bio-óleo possuem ação antifúngica e inseticida, logo impregnar a madeira com bio-óleo pode proteger de fungos que a danificam (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004).

A fase aquosa do bio-óleo vem sendo amplamente estudada no pré-tratamento de biomassas para a pirólise. CEN et al. (2019), CHEN et al. (2017) e ZHANG et al. (2016d) propuseram aplicar a fase aquosa do bio-óleo para realizar uma lavagem ácida da biomassa antes de ser pirolisada. Já que esta fase apresenta alto teor de ácidos, como ácido acético, que podem remover espécies metálicas da biomassa e assim melhorar a qualidade do bio-óleo. Também é utilizada como matéria-prima para a conhecida “fumaça líquida” da empresa *Red Arrow Products*, um flavorizante que confere sabor de defumado aos alimentos. Uma outra aplicação é na produção de sais de cálcio a partir de ácidos carboxílicos para descongelar estradas em países com a presença de neve (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004).

A fase orgânica do bio-óleo pode ser utilizada no desenvolvimento de resinas para servir de cola em compensados de madeira e aglomerados de partículas apresentando uma elevada resistência mecânica, baixo custo e toxicidade. Após um processo de separação também pode ser obtido o levoglucosano, utilizado como surfactante, na produção de polímeros biodegradáveis e na indústria farmacêutica (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004).

As propriedades do bio-óleo resultam em vários problemas significativos durante a sua utilização (BALAT, 2011). Além disso os bio-óleos apresentam Poder Calorífico Superior na faixa dos 15-20 MJ/kg, que é apenas 40-50 % do valor de combustíveis baseados em petróleo (KAN; STREZOV; EVANS, 2016). Isso se deve ao alto teor de água e grande número de compostos oxigenados no bio-óleo (BALAT, 2011). A Tabela 5 apresenta alguns destes problemas, assim como a sua provável causa e o efeito durante o uso do bio-óleo.

Tabela 5: Características negativas do bio-óleo.

Característica	Causa	Efeito
Acidez	Ácidos carboxílicos provenientes da degradação dos biopolímeros	Corrosão de recipientes e tubulações
Envelhecimento	Reações secundárias como polimerização	Aumento da viscosidade
Metais alcalinos	Separação incompleta dos sólidos	Formação de escória, corrosão e erosão
Carvão	Separação incompleta do biochar durante o processo	Envelhecimento do óleo, sedimentação, bloqueio de filtros
Coloração	Quebra dos biopolímeros e biochar	Descoloração de alguns produtos como resinas
Baixa condição de destilação	Mistura reativa de produtos de degradação	Bio-óleo não pode ser destilado (até 50% no máximo). O líquido reage em temperaturas inferiores a 100°C e se decompõem em temperaturas superiores a 100°C.
Alta viscosidade		Maior queda de pressão e alto custo de bombas
Baixa razão H/C	Biomassa com baixa razão H/C	Dificuldade no beneficiamento dos hidrocarbonetos
Baixa miscibilidade com hidrocarbonetos	Natureza oxigenada do bio-óleo	Integração na refinaria é dificultada
Alto teor de oxigênio	Composição da biomassa	Baixa estabilidade, imiscibilidade com hidrocarbonetos
Separação de fases	Alta concentração de água ou cinzas na alimentação	Separação de fases parcial. Dificuldade de manipulação, armazenamento e processamento
Odor	Aldeídos e outros compostos orgânicos voláteis	Não sendo tóxico, o odor é desprezado
Sólidos	Semelhante ao carvão. Partículas sólidas vindas do reator, como areia	Sedimentação, entupimento, erosão
Sensibilidade a temperatura	Reações incompletas	Decomposição irreversível do líquido em temperaturas maiores que 100°C. Potencial separação das fases acima de 60°C
Umidade	Reações de desidratação e umidade da biomassa	Aumento da umidade gera menores valores de Poder Calorífico, densidade, estabilidade e aumenta o pH.

Fonte: BRIDGWATER (2011)

Para tentar resolver ou atenuar esses problemas são diversas as opções. Pode-se realizar um pré-tratamento da biomassa antes de ser pirolisada ou realizar um pós-tratamento dos produtos já obtidos. Entre as possibilidades de pré-tratamentos existentes, a torrefação é uma das que está sendo mais estudada.

2.4 Torrefação

A torrefação é um pré-tratamento térmico para melhorar a qualidade de biomassas lignocelulósicas (VAN DER STELT et al., 2011). Foi estudada primeiramente na França por volta de 1930 para a produção de combustíveis sólidos. Nos anos 80 os estudos já se focaram no potencial da torrefação em processos metalúrgicos e nos últimos anos têm sido amplamente estudados os efeitos da torrefação no comportamento da pirólise (DAI et al., 2019b).

O tratamento por torrefação consiste no aquecimento da biomassa de maneira controlada para degradar preferencialmente e seletivamente a fração de baixo poder calorífico, como compostos extrativos e polissacarídeos principalmente das hemiceluloses (DA SILVA et al., 2018). Durante a torrefação são formados diversos gases permanentes e condensáveis com alto teor de oxigênio devido, principalmente, pela degradação das hemiceluloses (MEDIC et al., 2012). Do ponto de vista químico, o principal objetivo da torrefação é a retirada de oxigênio da biomassa.

A temperatura de operação varia na faixa entre 200–300 °C e a atmosfera deve ser inerte. Pode ser classificada de acordo com a temperatura em: severa, moderada e leve. As faixas de temperatura correspondentes são 275-300 °C, 235-275 °C e 200-235 °C, respectivamente (CHEN; KUO, 2011). Durante a torrefação são gerados três produtos: (i) um líquido, composto majoritariamente de água, ácidos e álcoois; (ii) os gases, basicamente CO₂ e CO; e, (iii) o produto sólido, que é a chamada biomassa torrefada que servirá de matéria-prima para o passo seguinte, a pirólise. (VAN DER STELT et al., 2011). A biomassa torrefada é composta basicamente de celulose e lignina (MEDIC et al., 2012).

A torrefação promove, na biomassa, o aumento no teor de cinzas e de carbono fixo e a redução no teor de matéria volátil, que é a principal fonte de bio-óleo da pirólise. Além disso, biomassas torrefadas apresentam uma maior hidrofobicidade, que facilita o processo de moagem e também maior poder calorífico e menor teor de umidade (DAI et al., 2019b).

KLAFKE (2018) demonstrou que a torrefação promoveu, em escala laboratorial, uma maior facilidade na alimentação de modo contínuo da biomassa ao reator de pirólise, por causa da hidrofobicidade e facilidade na manipulação.

Os principais efeitos da torrefação na estrutura da biomassa lignocelulósica são:

1. Para a celulose: (i) grupos hidroxila livres no anel de glicose são despolimerizados a partir do anel de açúcar; (ii) as regiões de ligação de polímeros e de água são reduzidas, o que aumenta as propriedades hidrofóbicas; e, (iii) as ligações glicosídicas são quebradas, causando a fragmentação da estrutura da celulose (HILL; GRIGSBY; HALL, 2013);
2. Para as hemiceluloses: (i) o teor dos grupos O-acetila diminui consideravelmente e a maioria deles formam ácido acético; e, (ii) os grupos metil são decompostos e formam alcenos gasosos (WANG et al., 2017b);
3. Para a lignina o principal é a quebra das ligações de éteres o que reduz a massa molar da lignina (DAI et al., 2018).

Os efeitos da torrefação nos produtos da pirólise são relacionados com as alterações na estrutura da biomassa durante a torrefação. Segundo BOATENG (2013) a pirólise rápida de biomassas torrefadas produz menos bio-óleo e mais biochar, entretanto o bio-óleo se apresenta menos ácido e com maior poder calorífico. Além disso, HO et al. (2018) mostraram que quanto menor o rendimento mássico de sólido, maior é o seu poder calorífico, porque uma maior quantidade de umidade e voláteis foram retirados, reduzindo as relações H/C e O/C, mas com menor rendimento energético. Quanto maior a degradação

da biomassa, mais compostos são retirados, reduzindo o teor de oxigênio, porém também há uma maior transferência de parte do carbono para o produto líquido, o que torna o rendimento energético menor.

CAI et al. (2017) mostraram que as mudanças causadas na estrutura da biomassa afetam a sua coloração, quanto maior a temperatura de processamento, mais escura a biomassa se torna. Também provaram que as hemiceluloses da casca de arroz são totalmente degradadas durante a torrefação, variando o teor de 16,62 % para 0,01 % após a torrefação.

CHEN et al. (2018) estudaram diferentes temperaturas de operação durante a torrefação da casca de arroz e avaliaram o rendimento mássico e a qualidade dos produtos formados. Os resultados mostraram que as temperaturas mais altas, 270-300 °C produziram uma maior quantidade de produtos líquidos e gasosos. O poder calorífico da casca de arroz torrefada aumentou de 15,3 MJ/kg (sem torrefação) para 19 MJ/kg. Ainda para as temperaturas entre 270-300°C, o teor de oxigênio diminuiu de 36,3 % para 21,8 %. Segundo ZHANG et al. (2016a) a torrefação não promoveu melhorias nas características combustíveis do biochar da pirólise, porém observou resultados promissores em relação a aplicação do biochar para a produção de carvão ativado.

CHEN et al. (2017) estudou a torrefação de talos de algodão como pré-tratamento para a pirólise rápida, observando que o bio-óleo deste processo integrado apresentou melhores qualidades quando comparado com apenas a pirólise rápida tradicional. O bio-óleo exibiu uma menor acidez e uma redução considerável no teor de água, de 58,19 % para 41,13 %, além de aumentar o poder calorífico superior, de 11,34 MJ/kg para 14,93 MJ/kg.

No presente trabalho o principal diferencial é realizar tanto a torrefação, quanto a pirólise rápida de maneira contínua e no mesmo equipamento de leito fluidizado. ZHANG et al. (2016a) realizaram a torrefação de 5 g de CA em leito fixo, a alimentação foi contínua, entretanto a saída dos produtos não. A pirólise da casca torrefada foi realizada em um equipamento comercial chamado de *Py-GC/MS* da *Agilent*.

Já CHEN et al. (2017) realizaram a torrefação de talos de algodão em batelada, o reator era um tubo acoplado a uma resistência de coríndon. A pirólise de 5 g da biomassa torrefada foi executada em um reator de leito fixo, após atingir a temperatura de processamento a biomassa é inserida no reator e após 10 minutos é retirada do mesmo.

CAI et al. (2017) realizaram a torrefação de CA e de serragem de madeira em uma mufla modificada e em batelada e a pirólise em um equipamento comercial *Py-GC/MS* da *Agilent*.

BOATENG; MULLEN (2013) realizaram a torrefação de *pellets* de gramíneas e madeira em um sistema de reator *BEK* (Kit de Experimentação de Biochar) da *All Power Labs* em batelada. A pirólise dos *pellets* já torrefados foi feita em um reator de quartzo de leito fluidizado borbulhante.

A torrefação como pré-tratamento é uma tecnologia promissora e rentável que mostra grande potencial para o desenvolvimento da indústria de biomassas. A integração da torrefação com a pirólise produz maiores benefícios econômicos do que apenas um deles sozinho. A melhora nas qualidades do bio-óleo produzido deste processo integrado

(torrefação + pirólise), possibilita a comercialização a um preço mais elevado ao invés de ser descartado como subproduto de resíduos (DAI et al., 2019b).

Capítulo 3 – Materiais e Métodos

Neste capítulo são discutidos os materiais utilizados e etapas do procedimento experimental. Primeiramente são apresentadas as metodologias para a caracterização da casca de arroz e dos produtos. Em seguida, são apresentados o equipamento utilizado para desenvolver os experimentos de torrefação e pirólise e os procedimentos experimentais para ambos.

3.1 Identificação das amostras

A casca de arroz apenas moída e classificada, é chamada de casca de arroz *in natura* moída, CA, usada como matéria-prima na torrefação e em alguns experimentos de pirólise. O produto sólido e o produto líquido da torrefação são chamados de TS e de TL, respectivamente. As amostras de pirólise a 500 °C pós torrefação são chamadas de P-TS500 e as de pirólise a 750 °C pós torrefação são chamadas de P-TS750. As amostras de pirólise rápida tradicional a 500 °C de casca de arroz sem torrefação são denotadas por P-CA500 e as amostras de pirólise a 750 °C de casca de arroz sem torrefação são denotadas por P-CA750. O produto líquido da pirólise é o bio-óleo (BO), composto por duas frações, chamadas de fase aquosa do bio-óleo (FABO) e fase orgânica do bio-óleo (FOBO). Biochar é o produto sólido da pirólise. A Tabela 6 apresenta a nomenclatura de cada amostra.

Tabela 6: Identificação das amostras.

Identificação	Descrição
CA	Casca de arroz <i>in natura</i> preparada para experimentos
TL	Líquido resultante da torrefação
TS	Sólido resultante da torrefação (biomassa torrefada)
P-TS500	Amostras de pirólise a 500°C com pré-tratamento de torrefação
P-TS750	Amostras de pirólise a 750°C com pré-tratamento de torrefação
P-CA500	Amostras de pirólise a 500°C sem pré-tratamento de torrefação

P-CA750	Amostras de pirólise a 750°C sem pré-tratamento de torrefação
BO	Bio-óleo, produto líquido da pirólise
FABO	Fase aquosa do bio-óleo
FOBO	Fase orgânica do bio-óleo

3.2 Caracterização da biomassa e dos produtos

A caracterização dos produtos da pirólise e da biomassa, a casa de arroz *in natura*, foi realizada por meio de diversas análises. A casca de arroz *in natura* (CA) utilizada nos experimentos foi fornecida por Irmãos Moreto Ltda (Porto Ferreira, SP - Brasil). A Tabela 7 apresenta quais análises foram realizadas para cada tipo de produto ou matéria-prima.

Tabela 7: Análises realizadas para cada produto.

Produto / Biomassa	Análise
Casca de arroz <i>in natura</i>	<ul style="list-style-type: none"> _ Umidade _ Análise Elementar _ Análise Próxima _ Área superficial específica
Líquido da torrefação (TL)	<ul style="list-style-type: none"> _ Ressonância magnética nuclear (RMN) _ Karl Fischer _ pH
Biochar	<ul style="list-style-type: none"> _ Análise elementar _ Análise próxima _ Poder calorífico superior (PCS) _ Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) _ Análise termogravimétrica _ Área superficial específica (S_{BET})
Fração aquosa do BO (FABO)	<ul style="list-style-type: none"> _ Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) _ Karl Fischer
Fração orgânica do BO (FOBO)	<ul style="list-style-type: none"> _ Karl Fischer _ Análise Elementar _ pH _ Ressonância magnética nuclear (RMN)

3.2.1 Determinação da umidade da biomassa

A umidade da CA foi determinada por método termogravimétrico. Pesou-se 5 g de biomassa em cadinho de porcelana. A amostra seca em estufa a 105 °C até atingir massa constante. Já resfriada, a amostra é novamente pesada em balança analítica. A diferença de massa observada é contabilizada como umidade presente na CA. A metodologia adotada para a determinação da umidade foi desenvolvida pelo *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) (SLUITER et al., 2008a).

3.2.1. *Análise Elementar*

A análise elementar foi realizada em um analisador elementar *CHN SO PE 2400 series II* marca *PerkinElmer* pela Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS. Quantificou-se o percentual mássico de carbono, nitrogênio e hidrogênio presente nas amostras. O teor de oxigênio foi calculado pela diferença dos demais elementos e subtraindo o valor do percentual mássico das cinzas também.

3.2.2 *Análise Próxima*

A análise termogravimétrica para determinar o teor de voláteis, foi realizada em termobalança *SDT Q600*, marca *TA Instruments-Waters*. A rampa de aquecimento foi de 10 °C/min até 800 °C. Foi utilizado nitrogênio como gás de arraste com vazão de 100 mL/min. O teor de cinzas das amostras foi obtido separadamente, seguindo os procedimentos descritos pelo *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) para a quantificação de cinzas (SLUITER et al., 2008b). O teor de carbono fixo foi calculado subtraindo o valor de 100% do valor do teor de cinzas e do valor do teor de voláteis. A análise termogravimétrica foi realizada pela Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

3.2.3 *Área superficial específica (S_{BET})*

A área superficial específica foi determinada com o analisador de tamanho de poros e área *NOVA 4200e*, marca *Quantachrome* utilizando o método BET (Braunauer, Emmet e Teller) por adsorção-dessorção de nitrogênio líquido a temperatura de -190°C. A determinação da área superficial específica foi realizada pela Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

3.2.4 *Poder calorífico superior (PCS)*

O PCS, em kJ/kg, da CA e de todos os produtos sólidos foi calculado de acordo com HAN et al. (2015) pela Equação 1:

$$PCS = 1,87 * C^2 - 144 * C - 2802 * H + 63,8 * C * H + 129 * N + 20147 \quad (1)$$

onde H, C, N são os percentuais presentes na amostra de hidrogênio, carbono e nitrogênio, respectivamente.

O PCS, em MJ/kg, das frações orgânicas dos bio-óleos foi calculado de acordo com HAN et al. (2015) pela Equação 2:

$$PCS = 0,352 * C + 0,944 * H - 0,105 * O \quad (2)$$

onde H, C, O são os percentuais presentes na amostra de hidrogênio, carbono e oxigênio, respectivamente.

3.2.5 *Análise termogravimétrica*

A análise termogravimétrica (TGA) e a termogravimetria diferencial (DTG) foram realizadas simultaneamente em um equipamento *SDT Q600* da marca *TA Instruments* empregado nitrogênio como gás de arraste a uma vazão de 100 mL/min. A rampa de aquecimento foi de 10 °C/min de 30 °C até 800 °C. A análise termogravimétrica foi realizada pela Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

3.2.6 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), realizada em equipamento *Frontier* da marca *Perkin Elmer*, tem por finalidade conhecer os grupos funcionais e as ligações presentes nas amostras sólidas. A análise é realizada ao medir a quantidade que uma amostra absorve de radiação em um determinado comprimento de onda, sendo neste trabalho efetuada na região de infravermelho médio (MIR), na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} . As amostras foram moídas até alcançar a granulometria de 200 *mesh Tyler* de forma a facilitar a sua dissolução em pastilha de KBr. A análise foi realizada com 16 scans e resolução de 4 cm^{-1} . A metodologia utilizada no FTIR foi baseada em ZHANG et al. (2016d).

3.2.7 Potencial Hidrogeniônico pH

O pH de todas as amostras de bio-óleo e de TL foi medido usando um pHmetro digital *DM-22* da marca *Digimed*, com eletrodo combinado. A análise foi repetida três vezes em cada amostra.

3.2.8 Titulação Karl Fischer

A titulação de Karl Fischer foi realizada em um Titulador de Karl Fischer *Q349* da marca *Quimis*. A determinação do ponto final da titulação é indicada por led e pode ser vista por inspeção visual. O procedimento envolve a calibração inicial do equipamento com três amostras de água de peso conhecido, para que se conheça a equivalência entre massa de titulante utilizado e massa de água na amostra. A partir daí são realizadas as titulações das amostras, foram utilizadas alíquotas pequenas da ordem de 100 mg. Com esta análise é possível determinar o teor de água em uma amostra líquida.

3.2.9 Ressonância magnética (RMN)

A ressonância magnética nuclear foi realizada em parceria com o Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Os parceiros disponibilizaram equipamento e desenvolveram a metodologia de análise. O equipamento utilizado foi um espectrômetro *Bruker* com console *Avance III* operando com campo magnético de 9,4 T para núcleo de carbono e 400 MHz para núcleo de hidrogênio. O desenvolvimento da metodologia utilizada ficou a cargo do laboratório parceiro.

As amostras de FOBO e de TL foram diluídas em dimetilsulfóxido deuterado resultando em uma solução com $9 \pm 0,3$ % de massa total.

3.2.10 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

A metodologia para caracterizar e quantificar glicose, frutose, etanol, glicerol, ácido acético, acetaldeído, metanol, furfural e hidroximetilfurfural (5-HMF) na fração aquosa de bio-óleo e de produto líquido da torrefação foi desenvolvida por WEBER (2017) e WEBER et al. (2020). Utilizando o cromatógrafo *1260 Infinity* da marca *Agilent Technologies*, equipado com coluna *Agilent Hi-Plex H* mantida a 60 °C. Como fase móvel foi empregada água mili-Q isocrática com vazão de 0,6 mL/min. O detector de índice de refração (RID) operou a 55 °C. As amostras foram injetadas automaticamente, com volume de 20 μL , e as corridas duraram 60 min cada.

As amostras de FABO e de TL foram diluídas em água mili-Q e filtradas com filtros PTFE de 0,22 μm .

Nas condições da análise, os tempos de retenção para os 14 analitos são: glicose – 10,9 min; frutose – 11,7 min; glicerol – 15,4 min; ácido acético 17,4 min, acetaldeído – 19 min, metanol – 20 min, etanol – 24 min; 5-HMF – 32 min e furfural – 49 min.

3.3 Preparação da biomassa

Para ser processada na planta laboratorial de torrefação e pirólise rápida em regime contínuo, a casca de arroz precisa ter seu tamanho reduzido. Em estudos prévios do GIMSCOP (RAYMUNDO, 2016), determinou-se que a granulometria ideal da casca de arroz deve ser entre 32 e 80 *mesh Tyler*. A moagem da casca de arroz *in natura* foi realizada em duas etapas. Primeiramente utilizou-se a forrageira Trapp TRF 70, seguida de moinho de facas Lucadema 226/1 para atingir a granulometria especificada.

3.4 Rendimentos mássicos

Os rendimentos mássicos dos produtos sólidos e líquidos tanto da pirólise quanto da torrefação são calculados por peso. Os produtos são pesados e se calcula a proporção do produto em relação à massa de biomassa reagida na operação. Como os produtos gasosos não são armazenados, não é possível quantificá-los por volume ou por massa. Então os rendimentos dos produtos gasosos são calculados por diferença. Todos os experimentos foram realizados em triplicata, então foi possível calcular as médias dps rendimentos mássicos dos produtos, bem como os desvios padrão.

3.5 Descrição da planta laboratorial

A seguir é apresentado o equipamento laboratorial de pirólise rápida e de torrefação, desenvolvido por RAYMUNDO (2016), CABRAL BORGES (2014) e ESPINDOLA (2014) com alguns aperfeiçoamentos para os experimentos deste trabalho. A representação esquemática do sistema laboratorial utilizado é apresentada na Figura 8.

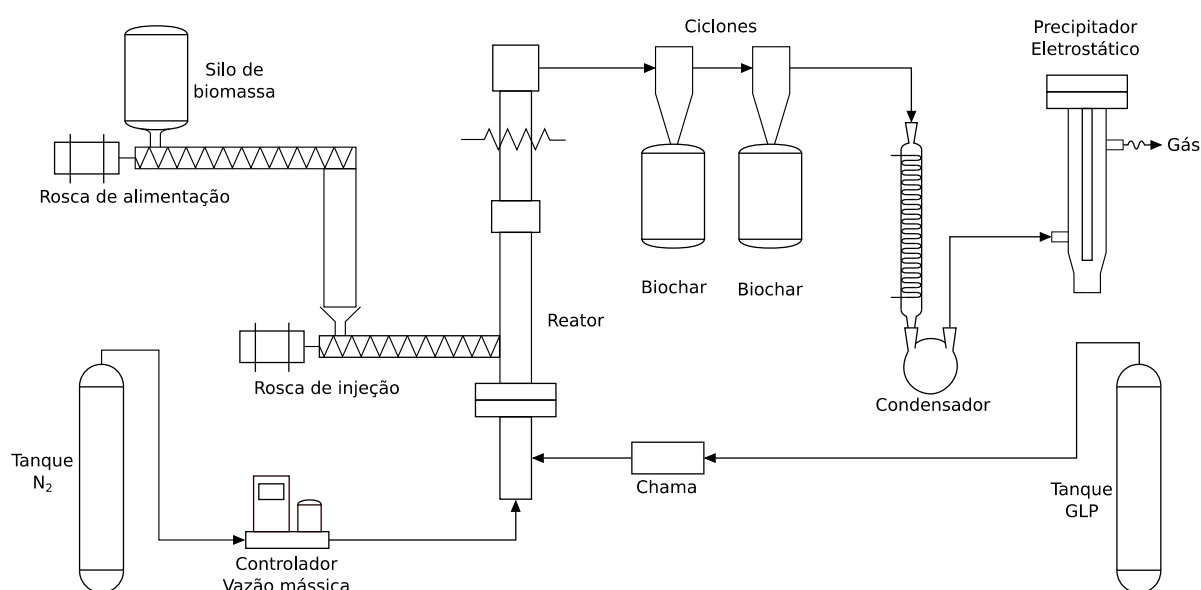


Figura 8: Representação esquemática do equipamento em escala laboratorial.

O aparato compreende um reator de leito fluidizado e equipamentos auxiliares. O sistema de alimentação é composto de um silo de armazenamento de biomassa acoplado a uma rosca alimentadora que realiza a dosagem da matéria-prima e uma rosca injetora que empurra a biomassa para dentro do reator. A separação dos produtos é realizada por dois ciclones que coletam o biochar, um condensador que coleta a maior parcela de bio-óleo e um precipitador eletrostático para remoção completa dos aerossóis. Uma imagem da planta laboratorial é mostrada na Figura 9. Toda a planta laboratorial está montada em uma capela com exaustão de gases.

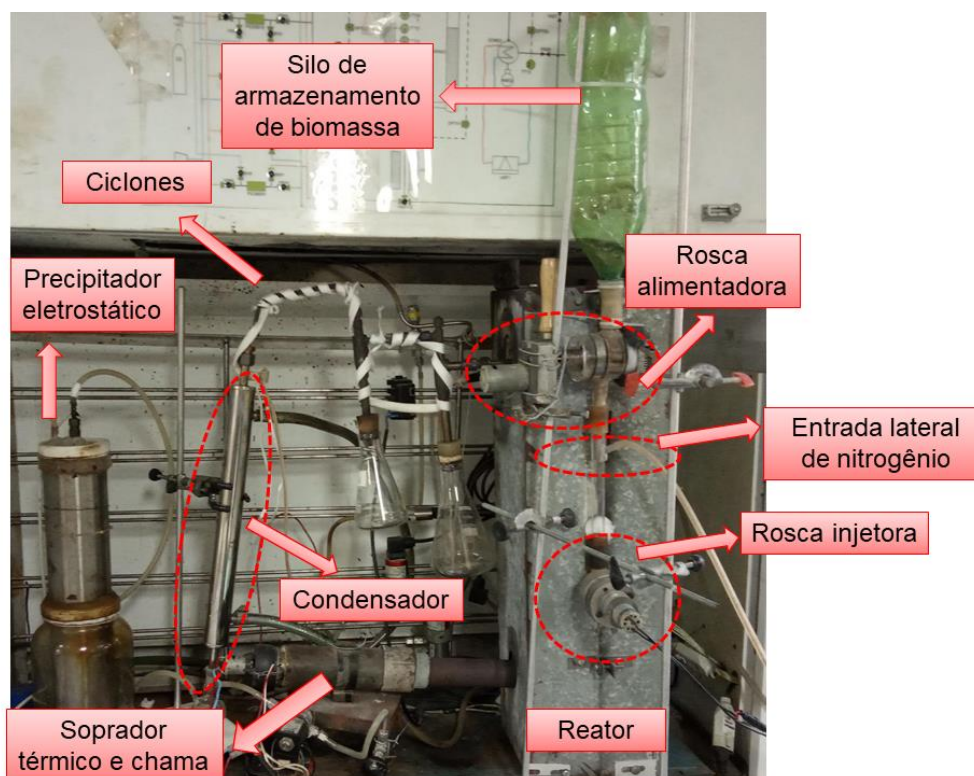


Figura 9: Imagem da planta laboratorial utilizada nos experimentos.

3.5.1 Reator de leito fluidizado

O reator é o principal elemento da planta laboratorial, porque é dentro dele que efetivamente ocorre a torrefação e a pirólise. Confeccionado em forma cilíndrica, apresenta 350 mm de comprimento e 22 mm de diâmetro interno, produzido em aço inoxidável ASTM 304, conforme pode ser visto na Figura 10. O leito utilizado para promover a fluidização é areia na granulometria entre 40 e 60 *mesh Tyler* e para manter a atmosfera inerte é injetado nitrogênio gasoso. A faixa de operação da vazão de nitrogênio gasoso é entre 0 e 10 NL/min.

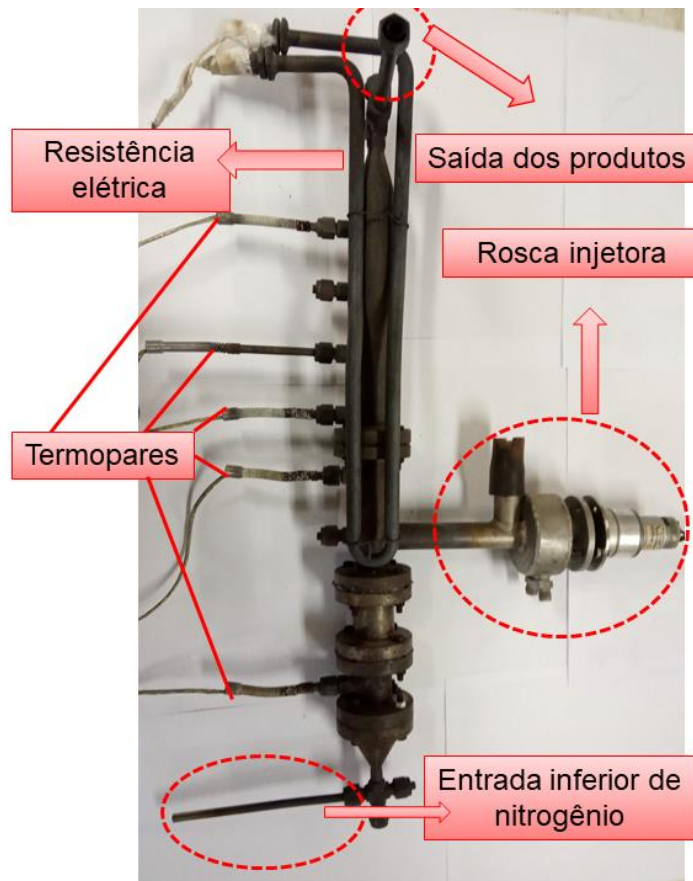


Figura 10: Reator de leito fluidizado de pirólise rápida e torrefação.

Sistema de injeção de nitrogênio:

A injeção de nitrogênio é realizada em duas entradas. Uma localizada na base do reator para promover a fluidização, chamada de Entrada inferior de nitrogênio, indicada na Figura 10 e outra acoplada ao sistema de alimentação, entre a rosca alimentadora e a rosca injetora, para auxiliar na entrada de biomassa para dentro do reator, sendo chamada de Entrada lateral de nitrogênio, indicada na Figura 9.

Cada uma das entradas possui um controlador de vazão mássica (FIC) dedicado para o controlar a injeção do gás. Detalhes do projeto de injeção dos gases podem ser encontrados em RAYMUNDO (2016).

Sistema de aquecimento do reator:

O aquecimento do reator é promovido por três equipamentos: uma resistência elétrica acoplada ao corpo do reator e um soprador térmico acoplado a um queimador de GLP na base do reator. A resistência elétrica possui 800W de potência e aquece principalmente a parte superior do reator, com o objetivo de viabilizar a homogeneidade de temperatura ao longo do reator. O soprador térmico possui uma resistência elétrica que faz o pré-aquecimento do ar que será utilizado no queimador de GLP, promovendo a chama. O GLP, que é fornecido por um botijão comercial P-13, passa por uma válvula solenoide controlada e por uma válvula agulha manual, para regulagem da vazão. O queimador de GLP aumenta a potência e temperatura além dos limites do soprador térmico. A resistência elétrica e o ventilador do soprador térmico são acionados e controlados de maneira independente. Para acionamento da chama, existe uma usina de faiscamento de fogão que alimenta um eletrodo de ignição no bocal da câmara de combustão; a usina é acionada via controlador lógico programável (CLP). A faixa de temperatura de operação do reator é de 200 a 850°C.

Na extensão do reator foram instalados 5 termopares do tipo K, separados por 5cm de altura, para monitorar e controlar a temperatura no interior do reator. O termopar localizado na base do reator é referente ao controle do soprador térmico. Já o termopar situado no topo do reator é referente ao controle da resistência elétrica acoplada ao corpo do reator. Os demais termopares são empregados para conferir se há algum gradiente de temperatura entre a base e o topo do reator.

O sistema de aquecimento do reator é inteiramente acionado e supervisionado via um CLP em um computador. Detalhes sobre o CLP e o sistema de aquisição e controle de dados podem ser encontrados em RAYMUNDO (2016).

Todo o reator é isolado termicamente do meio por uma caixa de alumínio preenchida com lã de vidro, como pode ser visto na Figura 9. A lã de vidro é um excelente isolante térmico, com coeficiente de troca térmica de 0,04 W/mK, evitando trocas térmicas com o ambiente. A caixa de alumínio possui diversas aberturas: para posicionamento do soprador térmico e da chama de GLP na base do reator, 5 para os cabos dos termopares instalados no reator terem conexão com o painel de controle da planta, para a injeção de nitrogênio, para conectar a resistência elétrica do corpo do reator à rede elétrica e por fim uma abertura para a saída dos produtos do reator em direção aos ciclones.

3.5.2 Alimentação de biomassa

O sistema de alimentação é composto por um silo de armazenamento de biomassa, com capacidade de 1 kg de casca de arroz, uma rosca alimentadora, que realiza a dosagem de CA que vai ser alimentada no reator e uma rosca injetora, que empurra a biomassa para dentro do reator.

A alimentação é realizada por uma entrada lateral no corpo do reator onde está acoplada a rosca injetora, que consiste em uma rosca infinita que promove a inserção da casca de arroz no reator. A rosca alimentadora é acoplada ao silo de armazenamento de biomassa e da rosca injetora, através de um tubo de vidro, onde também é conectada a mangueira para injeção de nitrogênio.

A rosca alimentadora é uma roda dentada que ao girar dispense certa quantidade de biomassa à rosca injetora. O fornecimento de energia para a rosca é feito por uma fonte de energia variável, sendo o controle da velocidade de rotação através da tensão definida na fonte.

O silo de armazenamento de biomassa é fixado a rosca alimentadora sendo constituído de uma garrafa plástica onde é introduzida a casca de arroz.

3.5.3 Separação dos produtos

Os produtos sólido, líquido e gasoso da torrefação e da pirólise são separados por dois ciclones, um condensador e um precipitador eletrostático (PE).

Após o reator há dois ciclones do tipo *Lapple*, de aço inoxidável ASTM 316, unidos a saída de produtos do reator. Os ciclones são o primeiro estágio de separação dos produtos, eles são responsáveis por fazerem toda a separação dos produtos sólidos. O produto sólido

é coletado na parte inferior do ciclone, enquanto uma mistura de vapores de bio-óleo e gases combustíveis é conduzida à parte superior. Nos ciclones é fixada uma fita de resistência elétrica para promover o aquecimento. Este aquecimento é necessário para evitar que parte dessa mistura de vapores comece a ser condensada nas paredes dos ciclones, visto que o gradiente de temperatura entre o reator e os ciclones seria grande na ausência do aquecimento. Há ainda um isolamento térmico de lã de vidro envolvendo os ciclones para evitar perdas térmicas para o ambiente.

Na sequência dos ciclones tem-se um condensador do tipo *Liebig* de aço inoxidável. No condensador a maior parte dos voláteis e água são condensados, por isto na saída na base do condensador é preso um balão de vidro para coleta do produto líquido. O fluido refrigerante do condensador é uma mistura de água e etileno glicol a $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$. A operação é em contra-corrente, injetando os produtos pelo topo e o fluido frio pela parte inferior.

O PE é a última etapa de separação dos produtos. Mesmo após a condensação ainda há gotículas de líquido de bio-óleo suspensas na corrente gasosa, formando uma névoa. O balão acoplado ao condensador possui uma mangueira que conduz a corrente gasosa com as gotículas para o PE. O PE promove a coalescência dessas gotículas, coletando o produto líquido e eliminando a névoa. Detalhes sobre o mecanismo de funcionamento do PE podem ser encontrados em RAYMUNDO (2016). O produto líquido é coletado em um reservatório na base do PE e a corrente gasosa, agora livre da névoa, é direcionada por mangueiras até o duto de exaustão da capela.

3.6 Procedimento Experimental

Foram realizados experimentos de torrefação da casca de arroz *in natura* e após foi executada a pirólise da biomassa torrefada em duas temperaturas. Para comparar e quantificar a melhora que a torrefação causou nos produtos da pirólise, também foram realizados experimentos de pirólise rápida da casca de arroz *in natura* sem a torrefação como pré-tratamento para a pirólise rápida. A Figura 11 apresenta um esquema do fluxograma dos experimentos realizados neste trabalho.

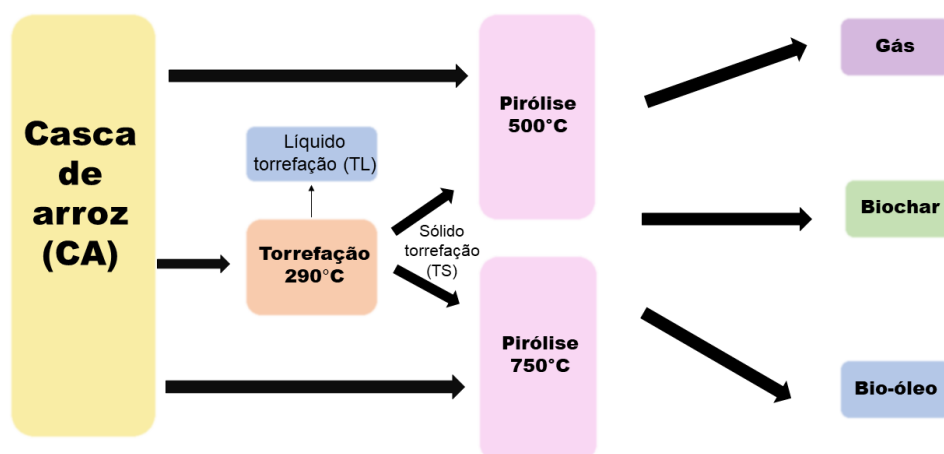


Figura 11: Fluxograma esquemático do procedimento experimental.

3.6.1 Torrefação Contínua

A primeira etapa para iniciar um experimento de torrefação é carregar o silo de armazenamento com 400 g de casca de arroz. São pesados 85 g de areia, que

correspondem ao leito de fluidização que é inserido no reator. Os 85 g de areia são equivalentes a 149 mm de altura do leito fixo. A inserção da areia é realizada pela rosca injetora.

A segunda etapa é o aquecimento tanto do reator, quanto dos ciclones. A temperatura de operação do reator é 290 °C e os ciclones são aquecidos até 250 °C. Para a torrefação não é necessário acionar a chama de GLP, já que a temperatura de operação não é tão elevada. Logo, apenas o soprador térmico e as resistências elétricas do reator e dos ciclones são acionados. O sistema de resfriamento do condensador também é ligado e regulado em -8 °C. A decisão da temperatura de operação da torrefação foi baseada em experimentos nas temperaturas de 250, 270 e 290 °C. A escolha das três temperaturas foi de acordo com CHEN et al. (2014).

A fluidização é iniciada junto com o início do aquecimento: o nitrogênio é injetado na “Entrada Inferior” a uma vazão de 0,9 L/min e na “Entrada Lateral” a uma vazão de 0,25 L/min.

Com a temperatura de operação já atingida e a fluidização ocorrendo, começa-se a alimentar a casca de arroz ao reator e liga-se o PE. A taxa de alimentação média da casca de arroz é de 5,0 g/min. Neste momento inicia-se a reação de torrefação. O tempo de residência da casca de arroz no reator é estimada em 1 s.

A reação termina quando toda a biomassa presente no silo reage. Todos os sistemas de alimentação de biomassa, de aquecimento e de injeção de nitrogênio são desligados, assim como o sistema de resfriamento do condensador e o PE. Aguarda-se o resfriamento de toda a planta laboratorial para coletar os produtos formados. O produto sólido, também chamado de casca de arroz torrefada, é coletado nos recipientes presos aos ciclones e pesado e armazenado em sacos do tipo *Zip Lock*. O produto líquido é coletado no balão do condensador, é pesado e armazenado em frascos do tipo *Duran* no congelador em temperaturas entre -2 e -4 °C. Os experimentos de torrefação foram realizados em triplicata.

3.6.2 Pirólise Rápida contínua

Os experimentos de pirólise foram executados tanto com a casca de arroz *in natura*, quanto com o produto sólido da torrefação como matéria-prima. A temperatura de operação também teve variações. Na Tabela 8 estão contidas as temperaturas de operação para cada tipo de matéria-prima.

Tabela 8: Temperatura de operação e matéria-prima.

Amostra	Temperatura de operação (°C)
Casca de arroz <i>in natura</i>	500
	750
Casca de arroz torrefada	500
	750

Para qualquer uma das temperaturas e amostras a serem pirolisadas o processo de pirólise é o mesmo e similar ao de torrefação. A principal diferença está nas temperaturas de processamento, 500 e 750 °C. E no aquecimento dos ciclones até 450 °C. No caso da pirólise é necessário o uso do soprador térmico juntamente com a chama de GLP durante o aquecimento para atingir as temperaturas de processamento. Na vazão de injeção de nitrogênio, 0,6 L/min na Entrada Inferior de nitrogênio e 0,25 L/min na Entrada Lateral de nitrogênio. Todos os experimentos de pirólise rápida foram realizados em triplicata.

Capítulo 4 – Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados de caracterização da casca de arroz, bem como os rendimentos dos produtos de pirólise e a respectiva caracterização.

4.1 Caracterização da biomassa

Os resultados de análise próxima e elementar da casca de arroz são mostrados na Tabela 9. Os valores são apresentados em percentual mássico e em base seca. A umidade da casca de arroz *in natura* é de 8,4 %. A CA apresentou uma área superficial específica de 1,5 m²/g.

Tabela 9: Caracterização da biomassa.

Itens	Componente	Composição (% mássico)
Análise próxima	Voláteis	73,9
	Cinzas	17,1
	Carbono fixo	9,0
Análise elementar	[C]	37,8
	[H]	5,5
	[N]	0,3
	[O]	39,3

As características da biomassa utilizada neste trabalho são muito similares às apresentadas na literatura, como discutido na subseção 2.1.2 e na Tabela 2. As pequenas variações podem ser devido às diferentes localizações de cultivo do arroz, visto que todos os autores citados na subseção 2.1.2, apresentam valores relativos a culturas de arroz de origem chinesa, o que pode interferir nas características da casca.

4.2 Determinação da temperatura de torrefação

Para a definição da temperatura de operação da torrefação foram realizados experimentos de torrefação em três diferentes temperaturas, a 250, 270 e 290 °C. A Figura 12 apresenta as curvas de DTG da casca *in natura* e das amostras torrefadas em diferentes temperaturas.

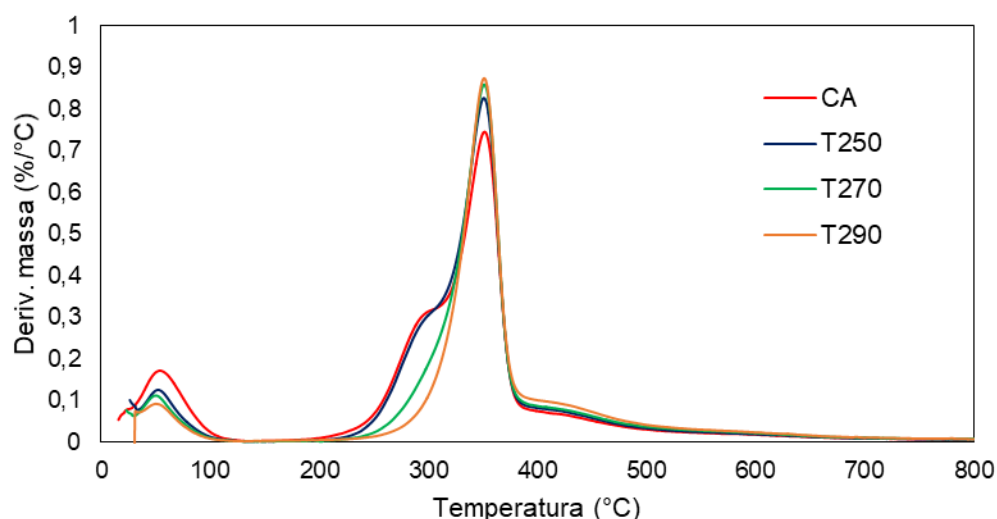


Figura 12: Curvas de DTG das amostras torrefadas.

Comparando com a Figura 5 nota-se que apenas as temperaturas de 270 e 290 °C foram capazes de degradar as hemiceluloses completamente, ocasionando o desaparecimento do pico entre 250 e 300°C. O uso da temperatura de 290 °C nos experimentos de torrefação foi porque esta temperatura promoveu a maior degradação na biomassa. Pode-se perceber próximo de 300 °C que a curva de T290 é a que apresenta a maior despolimerização das hemiceluloses. A amostra T250 ainda manteve o pico das hemiceluloses. E a curva de T270 se apresenta como intermediária entre as duas outras curvas. O primeiro pico observado na imagem, entre 0 e 100°C é referente à umidade livre presente nas amostras. Esta umidade é retirada das amostras em temperaturas baixas, inferiores a 100°C, que é o ponto de ebulição da água, logo a água será vaporizada até esta temperatura.

4.3 Rendimentos mássicos dos produtos da pirólise

A distribuição dos produtos de pirólise rápida tradicional e com torrefação como pré tratamento são apresentados na Tabela 10. Na Figura 13 os rendimentos mássicos da Tabela 10 são apresentados em forma de gráfico.

Tabela 10: Rendimentos mássicos dos produtos da pirólise rápida.

Produto	Amostra			
	P-CA500	P-CA750	P-TS500	P-TS750
Biochar	30,5% ± 2,8 ^a	26,2% ± 0,6 ^a	44,2% ± 2,2 ^{bc}	36,3% ± 1,5 ^c
FABO	33,2% ± 0,8 ^a	16,4% ± 3,8 ^{bcd}	24% ± 1 ^{cd}	15,8% ± 0,7 ^d
FOBO	10,4% ± 0,9 ^{ab}	9,7% ± 0,8 ^{abc}	11,6% ± 0,2 ^b	7,5% ± 0,8 ^c
Gases	25,9% ± 2,9 ^a	47,7% ± 3,5 ^{bc}	20,2% ± 1,4 ^a	40,5% ± 1,6 ^c

*Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey feito para cada produto a 5% de probabilidade.

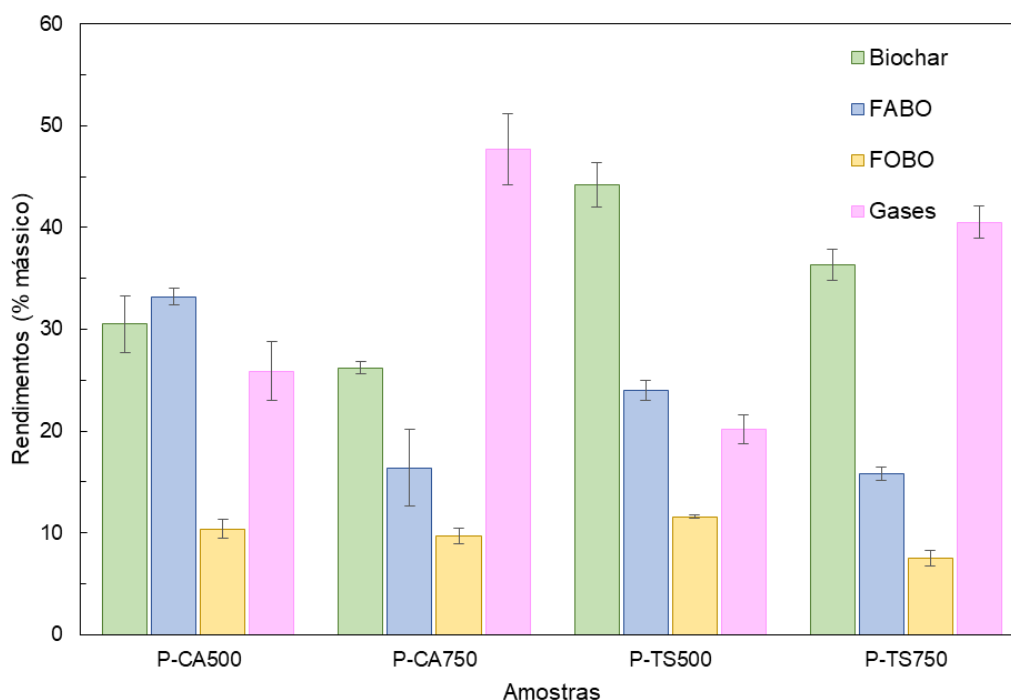


Figura 13: Rendimentos mássicos dos produtos de pirólise.

P-CA500 apresentou o maior rendimento de bio-óleo, P-TS500 o maior rendimento de biochar, enquanto que P-CA750 o de gás. Segundo WANNAPEERA et al. (2011), CHEN et al. (2017) e CHEN et al. (2014) o maior rendimento de biochar nas amostras com torrefação, quando comparadas com as amostras de pirólise rápida tradicional, pode ter vários fatores. Entre eles:

1. A torrefação induz a carbonização da celulose e a matéria volátil da celulose é a principal fonte do bio-óleo;
2. Durante a torrefação há a decomposição das hemiceluloses e despolimerização de parte da celulose e da lignina. E durante a pirólise rápida da casca de arroz torrefada, há uma menor decomposição da lignina, levando a uma maior produção de biochar;
3. Alto teor de cinzas na casca de arroz. As cinzas aceleram a formação de biochar porque contêm diversos metais alcalinos e metais alcalinos terrosos que catalisam reações secundárias e reduzem a produção de bio-óleo;
4. Alguns compostos leves são decompostos em CO_2 , CO , H_2O e ácido acético, durante a torrefação, o que resulta na redução da fração de bio-óleo.

BOATENG; MULLEN (2013) confirmaram que a pirólise rápida de biomassas torrefadas produzem menos bio-óleo e mais biochar, no entanto o bio-óleo de biomassas torrefadas apresenta uma melhora em algumas características, como será comentado nas próximas seções deste capítulo

Pode-se perceber também que os rendimentos na temperatura de 750 °C foram sempre maiores para o gás, produzindo pouco biochar e bio-óleo. ALVAREZ et al. (2014) e CHEN et al. (2016) já haviam demonstrado que a maior produção de bio-óleo é em temperatura na faixa dos 500 °C e que com o aumento da temperatura há uma maior produção de gás. KAN et al. (2016) afirmam que em temperaturas superiores a 600 °C, o bio-óleo e biochar são convertidos em gás devido a dominância das reações de craqueamento secundárias.

Outro ponto que também deve ser levado em consideração é a proporção de FOBO em relação a FABO. Segundo CEN et al.(2019) a FOBO contém muitos compostos aromáticos que poderiam ser utilizados após um refino como químicos de alto valor agregado ao invés de serem utilizados como combustíveis. Enquanto a FABO apresenta majoritariamente água e compostos ácidos. Logo, é de grande interesse ter uma maior produção de FOBO.

A amostra P-CA750 apresentou a maior proporção de FOBO em relação a FABO, 0,59. Seguida de P-TS500 com 0,48 e P-TS750 com 0,47. Já P-CA500 teve a menor proporção, de apenas 0,31, distanciando-se bastante dos demais resultados. Durante a torrefação há a retirada de água da biomassa, o que diminui a produção de água no bio-óleo da pirólise. A temperatura também se mostrou como um fator com muita influência na produção de água.

Comparando com CHEN; et al. (2014) os resultados de P-CA500 seguiram a mesma ordem de distribuição, com o BO como principal produto. Entretanto o rendimento de bio-óleo obtido pelos autores foi de 53,8 % e o de gás foi 18,7 %, enquanto o obtido neste trabalho foi de 43,6 % e 25,9 % para o BO e gás, respectivamente. Estas diferenças nos valores de rendimentos mássicos podem ser causadas pelos diferentes tipos de reator e o regime utilizados, já que o autor utilizou um reator de quartzo com pouca capacidade de processamento (5g) e de maneira semi-contínua.

CHEN et al. (2014) também explorou a torrefação a 290 °C seguida de pirólise a 500 °C e o rendimento de BO foi 33,6 %, sendo muito similar ao obtido para a amostra P-TS500, que foi de 35,2 %. Os rendimentos de biochar e de gás também estão próximos aos apresentados pelo mesmo autor de 54,3 % para o biochar e 12,1 % para o gás, enquanto os obtidos foram de 44,2 % e 20,2 %.

Um outro tema a ser comentado que também reflete no rendimento mássico dos produtos é o benefício operacional da torrefação durante a pirólise. Quando realizado os experimentos de pirólise com a biomassa *in natura*, sem o pré-tratamento de torrefação, existia um problema de entupimento do sistema de alimentação da biomassa. Este problema não voltou a surgir quando realizados os experimentos com a biomassa torrefada. Este resultado deve ser devido a torrefação já retirar umidade da amostra e também já degradar frações da estrutura da biomassa, o que facilitaria sua alimentação ao reator de pirólise.

4.4 Análise termogravimétrica

A análise de TGA e de DTG mostra a perda de massa das amostras com o aumento da temperatura. Em baixas temperaturas, até 100 °C, podem ser observadas pequenas perdas de massa relativas à evaporação de água (umidade da amostra) e uma pequena remoção de voláteis. De 200 °C em diante, pode ser vista uma grande perda de massa nas curvas de DTG, devido a degradação de hemiceluloses, celulose e lignina.

A Figura 14 apresenta as curvas das amostras antes, casca *in natura* (CA) e casca torrefada (TS) e das amostras após a pirólise, P-CA500, P-CA750, P-TS500 e P-TS750.

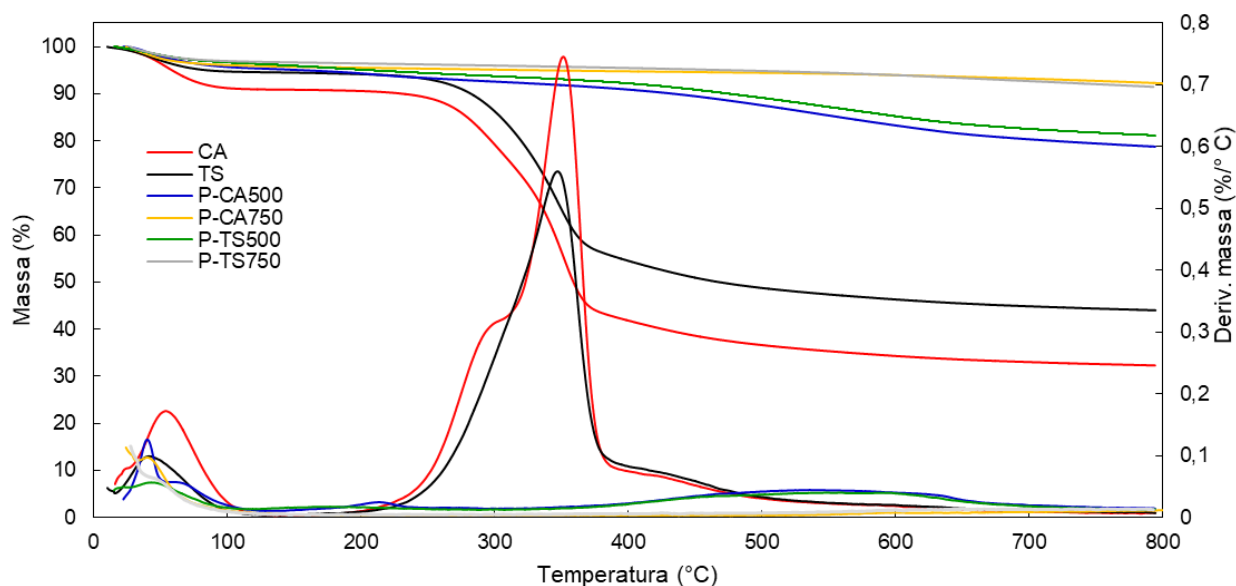


Figura 14: TGA e DTG da casca *in natura* e dos produtos sólidos.

A curva de DTG para CA ainda apresenta todos os picos dos componentes, o que já era o esperado, visto que esta é a única amostra que não havia sido submetida a tratamentos térmicos. Para TS é possível observar o desaparecimento do primeiro pico devido a torrefação, pois promove a degradação de muitos compostos químicos da hemicelulose.

Nas curvas de P-CA500, P-TS500 e P-TS750 ambos os picos de hemicelulose e celulose desapareceram, indicando a degradação de grande quantidade de compostos presentes nestes componentes. Já as curvas de P-CA750 e P-TS750 indicam que houve, além da hemicelulose e celulose, a degradação de frações de lignina.

Como é o caso de P-CA750, a partir de 500 °C em diante é observado o processo de carbonização onde os resíduos são principalmente cinzas e carbono fixo (CHEN; et al. 2014). A lignina é o composto mais estável termicamente, é o que mais contribui para a formação do biochar. Enquanto a celulose e a hemicelulose contribuem para a formação de bio-óleo.

4.5 Caracterização do biochar

Neste item são apresentadas todas as análises realizadas para o biochar e as mesmas são comparadas com a casca de arroz *in natura* e TS.

4.5.1 Propriedades básicas do biochar

A Tabela 11 apresenta as propriedades de CA, TS e das amostras pirolisadas. Todos os resultados são apresentados em percentual mássico e estão em base seca. Não foi possível realizar as análises para a amostra P-TS750 devido falta de tempo hábil para a Análise Elementar.

Tabela 11: Propriedades da casca de arroz e das amostras pirolisadas.

Biochar	Análise próxima (mt.%)			Análise Elementar (mt.%)				PCS (MJ/kg)	S _{BET} (m ² /g)
	Voláteis	Carbono fixo	Cinzas	[C]	[H]	[N]	[O]		
CA	73,9	9	17,10	37,8	5,5	0,3	39,30	15,3	1,5
TS	55,5	17,3	27,2	35,9	4,6	0,7	31,6	15,2	4,2
P-CA500	19,4	31,9	48,7	38,4	2,3	0,3	10,30	16,6	8,5
P-TS500	19,9	36,9	43,2	36,8	2,2	0,5	17,29	16,4	8,4
P-CA750	9,6	32,3	58,2	25,4	1,2	0,4	14,78	16,3	16,7

O teor de cinzas aumentou para todas as amostras quando comparadas com CA. A pirólise aumenta o teor de cinzas devido a decomposição de hemicelulose, celulose e pequenas quantidades de lignina. A amostra com torrefação foi a que apresentou o menor teor de cinzas. Enquanto a amostra com a maior temperatura de pirólise teve o maior teor. ZHANG et al. (2017) demonstrou que com o aumento da temperatura de pirólise, há um aumento no teor de cinzas.

O maior aumento no teor de carbono fixo em P-TS500 é devido a decomposição de frações de celulose durante a torrefação que promove o efeito de carbonização, formando compostos como CO, CO₂ e H₂O (CHEN et al., 2018).

O teor de carbono variou entre 36,8 e 38,4 % para as amostras, com exceção de P-CA750, em que houve uma redução significativa, de 37,8 % (P-CA500) para 25,4 %. O carbono é o elemento mais importante para aplicação do biochar como combustível sólido (DAI et al., 2019a).

O poder calorífico não apresentou uma variação significativa entre a amostra *in natura* e as pirolisadas. Comparando os resultados de PCS obtidos neste trabalho e o PCS de carvão de *Eucalyptus pellita* (35 MJ/kg), utilizado como combustível sólido comercialmente, constata-se que o biochar de casca de arroz representa aproximadamente 50% do valor deste combustível sólido comercial (OLIVEIRA et al., 2010).

A Tabela 2 apresenta os valores de PCS de casca de arroz de outros autores, calculados com a mesma metodologia executada neste trabalho. Comparando os valores de PCS tanto da casca de arroz, quanto dos biochar de este trabalho com os valores dos autores. O valor do PCS da casca de arroz deste trabalho está bem próximo. Os valores de PCS da CA calculados a partir de dados da literatura variam entre 16,4 e 16,9 MJ/kg, enquanto o obtido para a CA foi de 15,3 MJ/kg, um pouco inferior. Entretanto, se os valores de PCS da Tabela 2, entre 16,4 e 16,9 MJ/kg, forem comparados com os resultados de PCS dos biochar, entre 16,3 e 16,6 MJ/kg, não há uma diferença perceptível.

A porosidade é um dos fatores cruciais para o biochar (CEN et al., 2019). Todas as amostras apresentaram um aumento na área específica quando comparadas com CA. Similarmente ao obtido por ZHANG et al. (2017), a temperatura teve influência clara no aumento da área S_{BET}, tendo a amostra P-CA750 apresentado o maior valor, de 16,7 m²/g. Já a torrefação não teve uma influência tão forte neste quesito, demonstrando que apenas o aumento da temperatura de operação da pirólise promove melhores resultados, neste

caso. Um biochar com alta área superficial específica possibilita seu uso como adsorvente ou catalisador (CHEN et al., 2017).

De acordo com os resultados da análise termogravimétrica, a torrefação não é capaz de degradar integralmente a celulose e a lignina da biomassa, por isto a amostra apenas torrefada (TS) obteve valores inferiores nas análises próxima e elementar quando comparada com as amostras pirolisadas, tendo os resultados próximos da CA ou com valores intermediários entre CA e as amostras pirolisadas.

4.5.2 Análise de FTIR do biochar

A Figura 15, a Figura 16, a Figura 17 e a Figura 18 apresentam os espectros das amostras de biochar de casca de arroz e da casca in natura.

Os espectros de infravermelho mostram 7 bandas principais. A banda entre 3600 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} é atribuída a vibração da ligação de O-H (MA et al., 2015), proveniente da água contida na amostra (CHEN; ZHOU; ZHANG, 2014). O pico localizado entre 3000 cm^{-1} e 2700 cm^{-1} é relacionado com a ligação C-H (MA et al., 2016), indicando a presença de hidrocarbonetos alifáticos como CH_4 (KANAUJIA et al., 2014). A banda localizada próximo de 1705 cm^{-1} é relativa a ligação C=O (ZHANG et al., 2017a), proveniente de compostos como CO_2 . O pico de absorvância entre 1690 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} é da ligação C=C (CHEN; ZHOU; ZHANG, 2014), referente a compostos aromáticos. A banda entre 1500 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} é relativa à ligação C-H₂ (ZHANG et al., 2016c). A banda próxima de 1050 cm^{-1} é referente à ligação de Si-O-Si e por fim uma banda próxima de 780 cm^{-1} característica da ligação Si-O (ZHANG et al., 2016c).

Para todas as amostras os picos mais notáveis são os de Si-O (780 cm^{-1}) e de Si-O-Si (entre 1056 e 1027 cm^{-1}), indicando um alto teor de sílica nas estruturas da casca *in natura* e dos biochars.

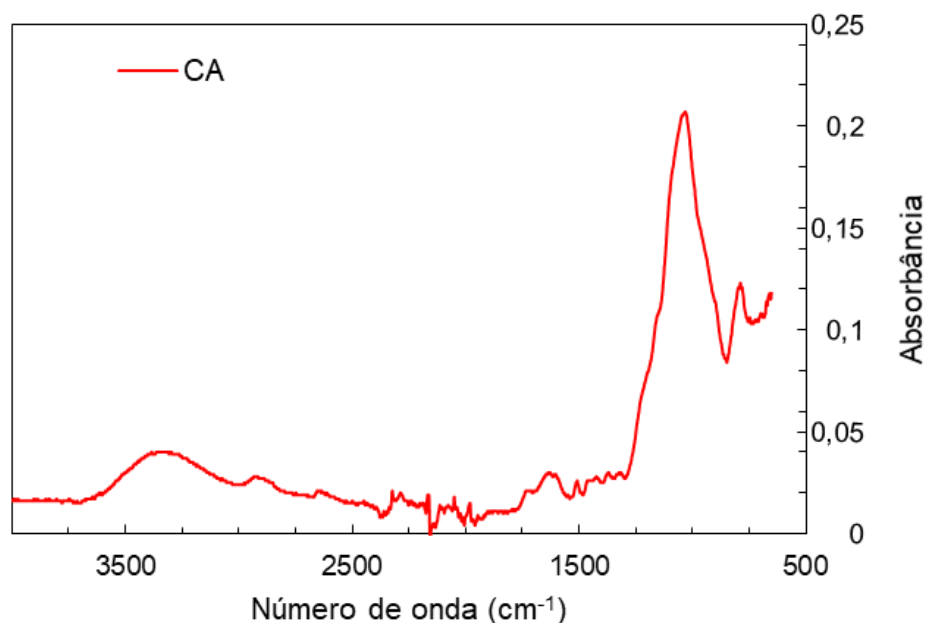


Figura 15: FTIR da casca de arroz in natura.

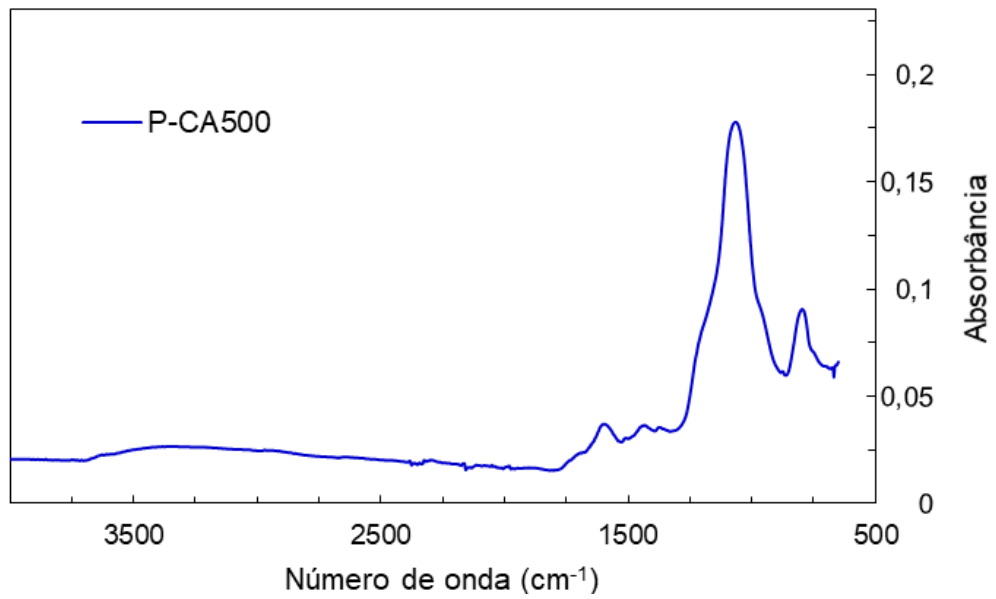


Figura 16: FTIR do biochar de P-CA500.

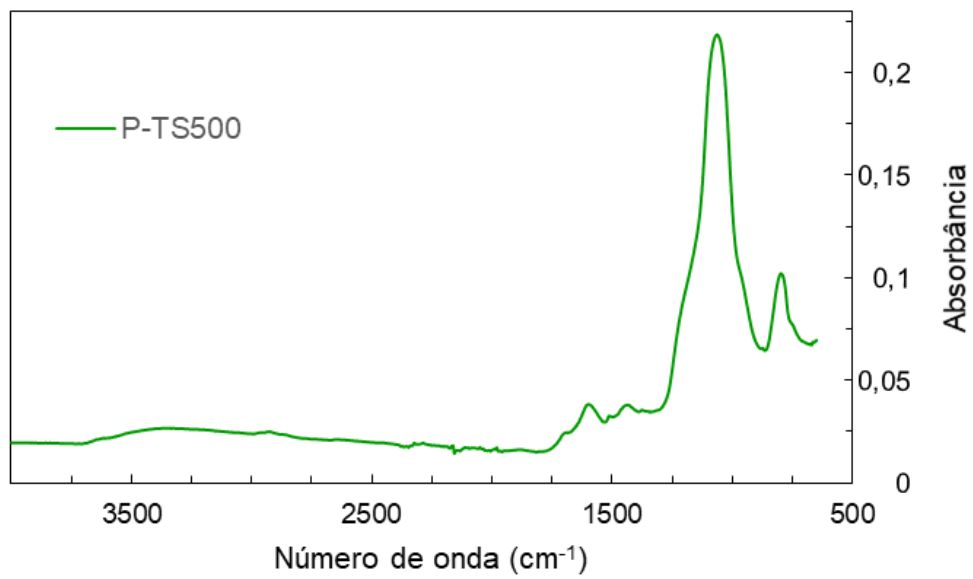


Figura 17: FTIR do biochar de P-TS500.

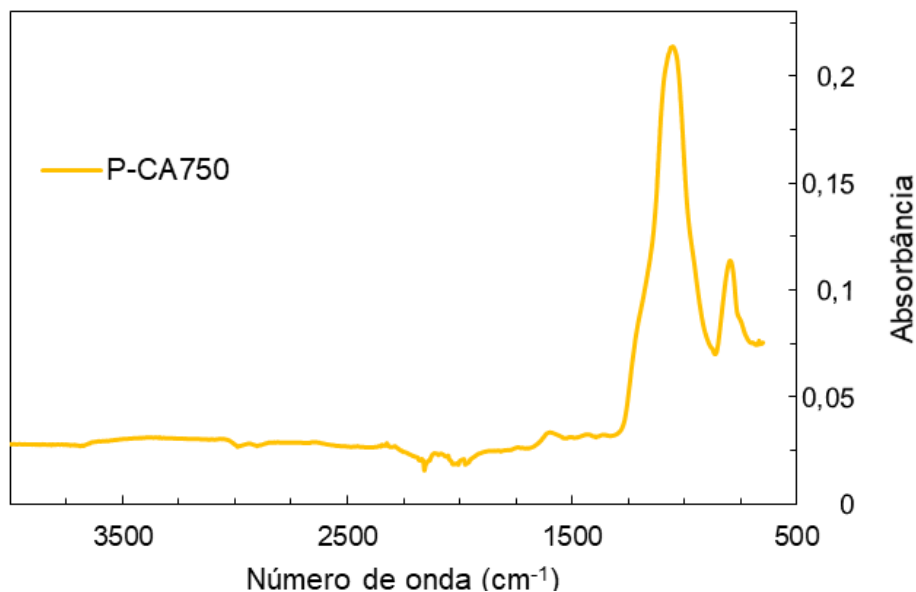


Figura 18: FTIR do biochar de P-CA750.

Na amostra CA percebe-se claramente o pico referente a ligação O-H, próximo de 3324 cm^{-1} , indicando que a amostra apresenta maior teor de água que as demais. Para as outras amostras a intensidade desta banda são atenuadas, porque toda a umidade presente já foi retirada com o processo de pirólise.

A banda referente à ligação C=O é mais proeminente em CA, P-CA500 e P-TS500 do que em P-CA750. O aumento da temperatura, como na amostra P-CA750, pode ter causado o quase desaparecimento do pico de C=O já que em altas temperaturas alguns grupos funcionais como carboxila, carbonila e metoxila podem ser convertidos em componentes gasosos e estar presente no produto gasoso ou no produto líquido, desaparecendo do biochar (ZHANG et al., 2017a).

4.6 Caracterização fração orgânica do bio-óleo

Neste item são apresentadas todas as análises realizadas para a FOBO.

4.6.1 Propriedades básicas da fração orgânica do bio-óleo

A Tabela 12 mostra o resultado das análises da fração orgânica das amostras de bio-óleo. Tanto a torrefação, quanto a temperatura apresentam pouca influência no valor de pH, já que a variação entre os valores foi pequena. Comparando com combustíveis tradicionais, como etanol, que tem pH entre 6 e 8, conforme a última resolução da ANP (RANP 764 - 2018, 2018), o bio-óleo ainda causaria danos, como corrosão, nos motores dos automóveis.

Tabela 12: Resultado das análises da FOBO.

FOBO	Análise Elementar (mt.%)				pH	PCS (MJ/kg)	Teor de água (mt%)
	[C]	[H]	[N]	[O]			
P-CA500	34,1	8,3	1,5	56,2	3	13,9	51,2
P-CA750	68,6	6,7	2,5	22,3	3,4	28,1	5,9
P-TS500	50,4	5,6	0,5	43,4	3,5	18,5	37,2
P-TS750	-	-	-	-	3,2	-	-

O PCS de P-CA750 foi 28,1 MJ/kg, enquanto P-CA500 apresentou 13,9 MJ/kg e P-TS500 18,5 MJ/kg, devido ao aumento do teor de carbono de P-CA750. Geralmente, temperaturas superiores a 700 °C aumentam o teor de carbono dos bio-óleos na forma de hidrocarbonetos policíclicaromáticos (HPAs), tais como pireno e fenantreno, devido às reações de descarboxilação e desidratação (KAN et al. 2016). ALVAREZ et al. (2014) citam que a pirólise da lignina é um dos fatores de aumento do teor de carbono. O que corrobora com o fato de a amostra P-CA750 ter tido a maior degradação da lignina na análise termogravimétrica.

CHEN et al. (2014) obteve PCS de 16,2 MJ/kg para torrefação a 290 °C seguido de pirólise a 500 °C e apenas 11 MJ/kg para a pirólise rápida tradicional a 500 °C. Ambos os resultados apresentam a mesma ordem de magnitude dos obtidos em P-TS500 e P-CA500. Comparando o poder calorífico com o de combustíveis líquidos tradicionais, como gasolina, diesel e etanol, que tem PCS entre 23 e 47 MJ/kg (HEAT VALUES OF VARIOUS FUELS, [s.d.]), é possível perceber que apenas a amostra P-CA750 apresenta valores similares. As demais amostras ainda estão longe dos valores de combustíveis tradicionais.

Para um bio-óleo de melhor qualidade, o carbono é um elemento desejado, enquanto o oxigênio é desfavorável (DAI et al., 2019b). Combustíveis líquidos baseados em hidrocarbonetos, apresentam teor de oxigênio próximo de 1 % e o teor de carbono entre 83 e 88 % (GUPTA, 1989). P-CA750 apresentou um teor de oxigênio de 22,3 %, P-TS500 de 43,44 % e P-CA500 de 56,18 %.

O aumento da temperatura foi o fator que mais afetou os resultados. Segundo LI et al. (2007) os bio-óleos de pirólise a altas temperaturas, entre 600 e 900 °C, são consideravelmente menos oxigenados por causa de reações de desidratação, decarbonilação e descarboxilação. Isto implica em muitos grupos funcionais oxigenados perdidos durante a pirólise em temperaturas elevadas. Além disso, o teor de água é responsável pela maior parte do teor de oxigênio da amostra (KANAUJIA et al., 2014), então amostras com um menor teor de água vão apresentar um menor teor de oxigênio.

A torrefação também promoveu uma diminuição do teor de oxigênio, quando comparada com a pirólise rápida tradicional a 500 °C. Durante a torrefação há a remoção de grandes quantidades de umidade e de voláteis leves, que são compostos ricos em oxigênio, levando a um maior teor de carbono na amostra (DAI et al., 2019b).

A água presente na amostra é obtido da umidade inicial da biomassa e das reações de desidratação que ocorrem durante a pirólise (ALVAREZ et al., 2014), como as reações de decomposição de compostos orgânicos, especialmente as hemiceluloses (CHEN et al., 2018). Neste trabalho, a temperatura foi o fator que mais interferiu no teor de água. P-CA750 apresentou apenas 5,9 % de água, P-TS500 37,2 % e P-CA500 51,2 %. CHEN et

al.(2014) obtiveram 31,7 % de água nas mesmas condições de P-TS500, aproximadamente o mesmo valor deste trabalho.

4.6.2 Ressonância magnética nuclear

Análise de espectros de ^{13}C e ^1H das FOBO de P-CA500, P-CA750, P-TS500 e P-TS750 são mostradas na Tabela 13. A Figura 19 e a Figura 20 apresentam graficamente os resultados contidos na Tabela 13.

Tabela 13: Percentual dos núcleos de hidrogênio e carbono pela integração do sinal baseada em RMN de ^1H e RMN de ^{13}C . Análise dos grupos do bio-óleo de acordo com a faixa de deslocamento químico.

Grupos	Deslocamento químico (ppm)	P-CA500	P-CA750	P-TS500	P-TS750
^1H (%)					
aldeídos	9,5 - 10,1	2,1	1,6	2,5	2,8
aromáticos	6,0 - 8,5	14,4	42,5	18,3	19,7
metoxila + carboidratos	4,4 - 6,0	8,1	5,2	7,1	8,9
álcool, metileno - dibenzeno	3,0 - 4,4	51,4	16,5	38	41,4
alifáticos ou heteroátomo ou insaturação	1,5 - 3,0	15,6	27,5	21,7	18,5
alcanos	0,5 - 1,5	8,3	6,7	12,4	8,6
^{13}C (%)					
cetonas e aldeídos	180 - 215	2,5	0	1,85	1,3
ésteres, ácidos carboxílicos	165 - 180	4,1	1	3,2	2,7
aromáticos, olefinas	95 - 165	45,5	83,6	55,3	60
álcoois, éteres, metoxila - fenólicos, carboidratos	55 - 95	22,6	0,2	13,3	14,5
alifáticos de cadeia longa e ramificados	28 - 55	9	7,5	10,95	11
alifáticos de cadeira curta	0 - 28	16,3	7,7	15,4	10,5

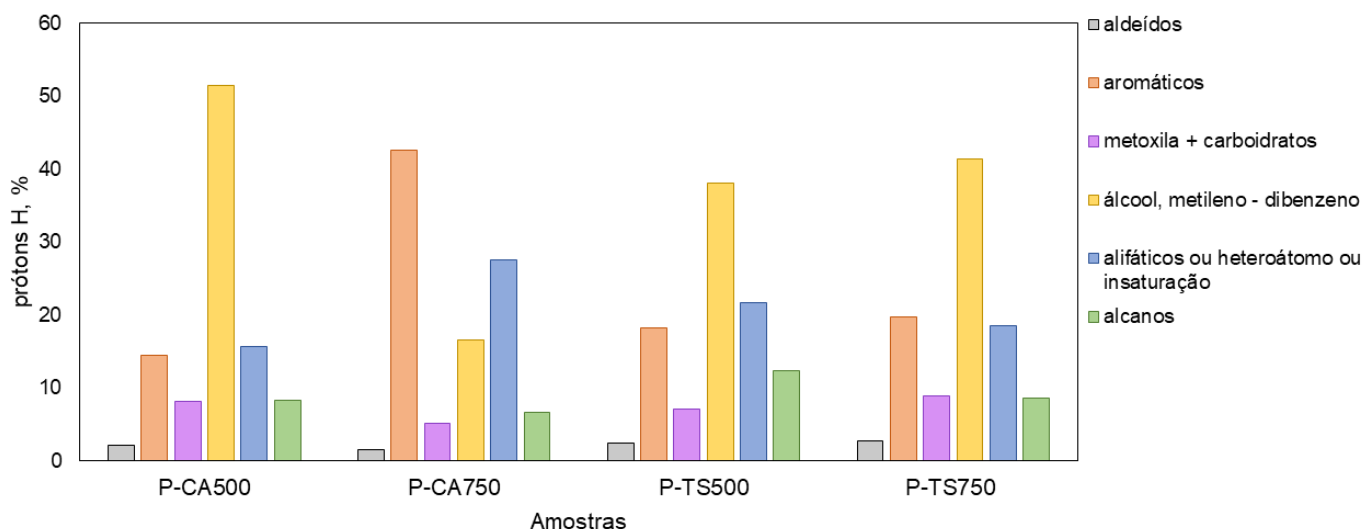


Figura 19: RMN de ^{13}C de fração orgânica de bio-óleo.

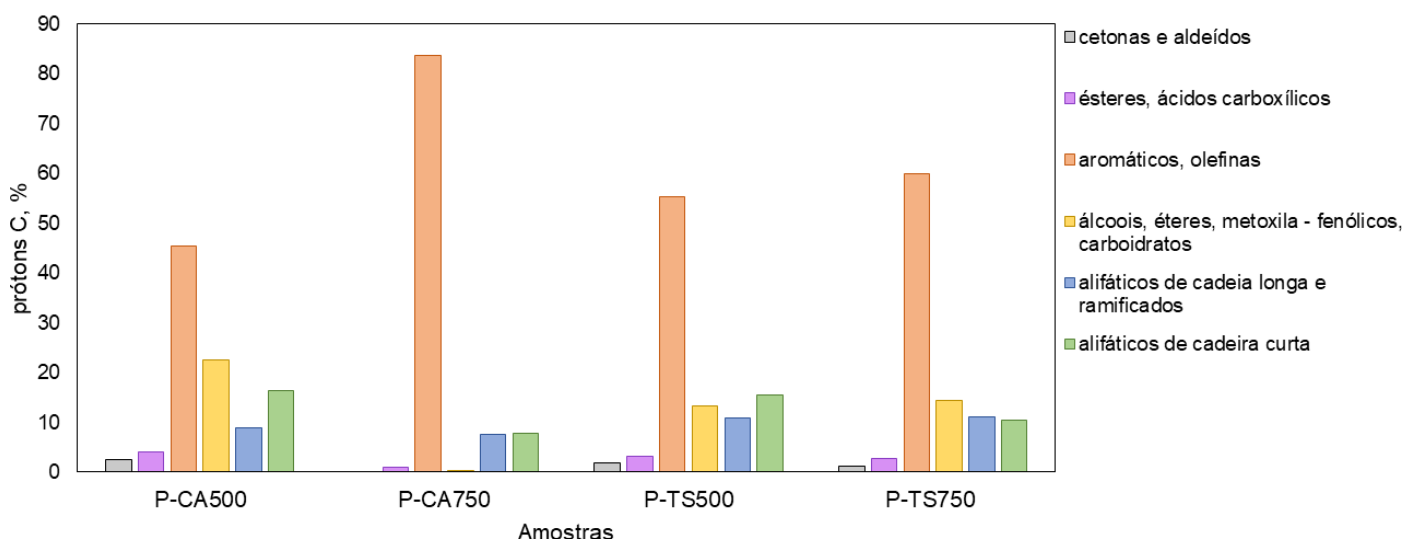


Figura 20: RMN de ^1H de fração orgânica de bio-óleo.

No espectro de ^1H para todas as amostras de bio-óleo pode-se observar a redução nos grupos dos álcoois de 51,4 % para 16,5; 38; 41,4 % para P-CA750, P-TS500 e P-TS750, respectivamente. Esta redução foi causada pela desoxigenação durante a pirólise (RAYMUNDO et al., 2019). Para as amostras P-TS500 e P-TS750 muito provavelmente na etapa de torrefação há a retirada dos compostos alcoólicos, o que resulta na diminuição no percentual destes compostos no bio-óleo. Todas as amostras apresentaram um aumento no percentual de alifáticos de 15,6 % (P-CA500) para 27,5 % (P-CA750), 21,7 % (P-TS500) e 18,5 % (P-TS750).

No espectro de ^{13}C todas as amostras de bio-óleo apresentam uma redução nos grupos: (1) cetonas e aldeídos de 2,5 % (P-CA500) reduzido até <0,02 % (P-CA750); (2) ésteres e ácidos carboxílicos de 4,1 % (P-CA500) até 1 % (P-CA750); (3) álcoois, éteres, metoxila e carboidratos de 22,6 % (P-CA500) até aproximadamente 0,2 % (P-CA750).

Os dados de ambos os espectros evidenciam que a desoxigenação resulta em uma redução em álcoois, éter, carboidratos, cetonas e aldeídos (RAYMUNDO et al., 2019). A amostra P-CA750 apresentou o comportamento mais distinto, mostrando um alto percentual de aromáticos para ambos os espectros, 42,5 % para núcleo de ^1H e 83,6 % para núcleo de ^{13}C . Há também uma diminuição nos alifáticos longos e ramificados, de 9 % (P-CA500) para 7,5 %, como mostrado no espectro de ^{13}C . O que indica que a maior temperatura de processamento promoveu a eliminação de ramificações nos alcanos. Logo, o aumento de temperatura acarretou numa maior modificação na composição da fração orgânica do BO que a torrefação.

4.7 Caracterização produto líquido da torrefação

A Tabela 14 mostra o teor de água, obtido através da titulação de Karl Fischer, o valor de pH e as análises dos espectros de ^1H e ^{13}C de RMN de produto líquido de torrefação.

Tabela 14: Teor de água, pH e percentual dos núcleos de hidrogênio e carbono baseada em ^1H RMN e ^{13}C RMN de TL.

Análise	TL	
Teor de água (%)	83,7	
pH	2,6	
RMN		
Grupos	Deslocamento químico (ppm)	
H^1 (%)		
aldeídos	9,5 - 10,1	0,1
aromáticos	6,0 - 8,5	0,4
metoxila + carboidratos	4,4 - 6,0	0,9
álcool, metileno - dibenzeno	3,0 - 4,4	92,5
alifáticos ou heteroátomo ou insaturação	1,5 - 3,0	4,9
alcanos	0,5 - 1,5	1,2
C^{13} (%)		
cetonas e aldeídos	180 - 215	2,6
ésteres, ácidos carboxílicos	165 - 180	13
aromáticos, olefinas	95 - 165	9,1
álcoois, éteres, metoxila - fenólicos, carboidratos	55 - 95	17,6
alifáticos de cadeia longa e ramificados	28 - 55	27,1
alifáticos de cadeia curta	0 - 28	30,6

A amostra de TL apresenta quase apenas água em sua composição (83,7 %) e 92,5 % de álcoois pela análise de RMN de ^1H . Corroborando com o que foi comentado na análise de RMN de FOBO, as amostras pré-tratadas com torrefação apresentaram um menor teor de álcoois, já que estes compostos são formados durante a torrefação e se mantêm no produto líquido de torrefação, evitando que estejam presentes em grande quantidade no bio-óleo. A formação destes compostos durante a torrefação é devido a degradação das hemiceluloses.

Comparando o espectro de núcleo de ^1H com RAYMUNDO et al. (2019), BISWAS et al.,(2017) e MULLEN;et al. (2009) existe o indicativo de que o composto formado do grupo do álcool é o metanol.

4.8 Caracterização fração aquosa do bio-óleo

A Tabela 15 apresenta a composição básica da FABO, com o teor de água e os analitos de cada amostra. Não foi possível realizar uma análise quantitativa através de cromatografia líquida de alta eficiência devido problemas de diluição das amostras, então foi decidido usar a análise apenas de maneira qualitativa. A determinação da composição de cada uma das amostras foi realizada baseando-se no tempo de retenção de cada um dos compostos.

Tabela 15: Teor de água e composição básica da FABO.

Amostra	Teor de água (%)	Composição
P-CA500	49,5	Glicerol, Ácido acético, Metanol, Furfural, 5-HMF
P-CA750	74,1	Furfural, Metanol, Etanol
P-TS500	51,1	Glicerol, Ácido acético, Metanol, Furfural
P-TS750	60,3	Glicerol

Analisando as composições é possível perceber que a água é o componente majoritário, como já era o esperado. Os demais compostos estão presentes em concentrações muito baixas. Além das substâncias analisadas não foram observados outros picos nos cromatogramas.

As amostras processadas a 500 °C apresentaram um teor mais baixo de água do que as demais. Comparando com o teor de água da FOBO, é visível que estas mesmas amostras apresentaram um teor de água superior. Isto indica que a água que deveria estar presente na FABO, está na FOBO. Não houve uma grande diferença entre a composição da amostra com torrefação e da pirólise rápida tradicional para esta temperatura.

Já as amostras processadas a 750 °C apresentaram bastante diferença na composição. A amostra de pirólise rápida tradicional é composta por furfural, etanol e metanol, enquanto a amostra com torrefação exibiu apenas um único pico, o do glicerol. Isto indica que a torrefação foi capaz de já separar estes compostos (furfural, etanol e metanol) previamente, portanto os mesmos estão presentes na FABO da amostra P-TS750.

Capítulo 5 – Conclusão e Sugestões para Trabalhos Futuros

O objetivo central deste trabalho de estudar os efeitos que a torrefação da casca de arroz causa nos produtos da pirólise foi alcançado. Foi possível realizar tanto os processos de torrefação, quanto os de pirólise rápida tradicional em um mesmo equipamento de leito fluidizado e de maneira contínua. Buscando na literatura não houve nenhum trabalho reportando realizar a torrefação e a pirólise nestas mesmas condições, o que diferencia o presente trabalho.

Os produtos sólidos e líquidos da pirólise rápida tradicional em duas diferentes temperaturas e da pirólise rápida precedida de torrefação foram caracterizados. Em relação aos rendimentos dos produtos, a amostra com torrefação e pirolisada a 500 °C produziu a maior quantidade de biochar (44,2 %). A amostra de pirólise rápida tradicional a 750 °C produziu a maior quantidade de gás (47,7 %). A amostra que apresentou o maior rendimento de BO foi a de pirólise rápida tradicional a 500 °C (43,6 %). A proporção de FOBO em relação a FABO foi maior na amostra sem torrefação a 750 °C (59,3 %).

As propriedades combustíveis do biochar se mantiveram praticamente constantes em todas as amostras. A torrefação não afetou a área superficial específica, já a elevação da temperatura de processamento propiciou um aumento (16,7 m²/g) quando comparada com a pirólise rápida tradicional a 500 °C (8,5 m²/g).

Em relação à FOBO a torrefação melhorou as propriedades combustíveis e diminuiu a acidez e o teor de água. Entretanto os resultados da pirólise rápida a 750 °C foram melhores, apresentando um PCS de 28,1 MJ/kg, que pode ser comparado ao de combustíveis tradicionais, e teor de água de apenas 5,9 %. A composição química das amostras sofreu variação tanto da torrefação quanto da temperatura. Nas amostras com torrefação há uma maior quantidade de compostos alcóolicos, enquanto na amostra de pirolise rápida tradicional a 750 °C os compostos aromáticos são majoritários.

De uma maneira geral, elevar a temperatura de processamento da pirólise gera mais efeitos positivos nos produtos do que realizar a torrefação como pré-tratamento.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Análise dos produtos gasosos via GC/MS;
- Análise da FOBO por GC/MS;
- Utilização de reciclo de gases para substituição/redução do gás de arraste;
- Explorar novos métodos de pré-tratamento da biomassa, como lavagem com a própria FABO resultante do processo de pirólise;
- Estudo da separação dos compostos presentes na FOBO;
- Realizar um planejamento experimental para analisar a sensibilidade da temperatura de pirólise versus a torrefação.

Referências

ALVAREZ, Jon et al. **Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor**, 2014.

Atlas Socioeconômico do Rio Grande do Sul. [s.d.]. Disponível em: <<https://atlassocioeconomico.rs.gov.br/inicial>>.

BALAT, M. An overview of the properties and applications of biomass pyrolysis oils. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, [s. l.], v. 33, n. 7, p. 674–689, 2011.

BISWAS, Bijoy et al. Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 237, p. 57–63, 2017.

BOATENG, A. A.; MULLEN, C. A. Fast pyrolysis of biomass thermally pretreated by torrefaction. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 100, p. 95–102, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.12.002>>

Brazilian Rice. [s.d.]. Disponível em: <<http://brazilianrice.com.br/en/>>. Acesso em: 27 set. 2019.

BRIDGWATER, Tony. Biomass for energy. [s. l.], v. 1768, n. July, p. 1755–1768, 2006.

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

BRIDGWATER, Anthony V. Upgrading Biomass Fast Pyrolysis Liquids. [s. l.], v. 31, n. 2, p. 261–268, 2012.

CABRAL BORGES, Fernanda. **Estudo do processamento termoquímico de biomassas com micro-ondas : pirólise rápida de biomassas residuais e microalgas**. 2014. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2014.

CAI, Wenfei et al. Effects of Torrefaction on the Physicochemical Characteristics of

Sawdust and Rice Husk and Their Pyrolysis Behavior by Thermogravimetric Analysis and Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 31, n. 2, p. 1544–1554, 2017.

CEN, Kehui et al. Investigation of the relevance between biomass pyrolysis polygeneration and washing pretreatment under different severities: Water, dilute acid solution and aqueous phase bio-oil. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 278, n. January, p. 26–33, 2019.

CHEN, Dengyu et al. Upgrading of rice husk by torrefaction and its influence on the fuel properties. **BioResources**, [s. l.], v. 9, n. 4, p. 5893–5905, 2014.

CHEN, Dengyu et al. Pyrolysis polygeneration of poplar wood : Effect of heating rate and pyrolysis temperature. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 218, p. 780–788, 2016.

CHEN, Dengyu et al. An approach for upgrading biomass and pyrolysis product quality using a combination of aqueous phase bio-oil washing and torrefaction pretreatment. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 233, p. 150–158, 2017.

CHEN, Dengyu et al. In-depth study of rice husk torrefaction: Characterization of solid, liquid and gaseous products, oxygen migration and energy yield. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 253, n. December 2017, p. 148–153, 2018.

CHEN, Dengyu; ZHOU, Jianbin; ZHANG, Qisheng. Effects of torrefaction on the pyrolysis behavior and bio-oil properties of rice husk by using TG-FTIR and Py-GC/MS. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 28, n. 9, p. 5857–5863, 2014.

CHEN, Wei Hsin; KUO, Po Chih. Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass. **Energy**, [s. l.], v. 36, n. 2, p. 803–811, 2011.

CHIARAMONTI, D. et al. Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines - Part 1: Emulsion production. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], 2003.

CONAB. Acompanhamento da Safra Brasileira. **Companhia Nacional de Abastecimento**, [s. l.], v. 5, n. 4, p. 1–113, 2019.

COSTA FILHO, D. V.; SILVA, A. J.; SILVA, P. A. P. SOUSA, F. C. APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS NA ELABORAÇÃO DE SUBPRODUTOS. In: II CONGRESSO INTERNACIONAL DAS CIÊNCIAS AGRÁRIAS 2017, **Anais...** [s.l: s.n.]

CRAYFORD, Andrew P. et al. Comparison of gas-oil and bio-oil spray performance for use in a gas turbine. In: PROCEEDINGS OF THE ASME TURBO EXPO 2010, **Anais...** [s.l: s.n.]

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. [s. l.], n. 12, p. 590–598, 2004.

DA SILVA, Carlos Miguel Simões et al. **Biomass torrefaction for energy purposes – Definitions and an overview of challenges and opportunities in Brazil** **Renewable and Sustainable Energy Reviews** Elsevier Ltd, , 2018.

DAI, Gongxin et al. Effect of Torrefaction on the Structure and Pyrolysis Behavior of Lignin.

Energy and Fuels, [s. l.], 2018.

DAI, Leilei et al. Integrated process of lignocellulosic biomass torrefaction and pyrolysis for upgrading bio-oil production: A state-of-the-art review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 107, n. January, p. 20–36, 2019. a.

DAI, Leilei et al. Integrated process of lignocellulosic biomass torrefaction and pyrolysis for upgrading bio-oil production: A state-of-the-art review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 107, n. January, p. 20–36, 2019. b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.02.015>>

DEUS, Rafael Mattos et al. Resíduos sólidos no Brasil : contexto , lacunas e tendências Solid waste in Brazil : context , gaps and trends. [s. l.], p. 685–698, 2015.

DI BLASI, Colomba. **Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis** *Progress in Energy and Combustion Science*, 2008.

EDUARDO, Carlos; OLIVEIRA, Gomes. **Boletim de acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**. [s.l: s.n.].

ESPINDOLA, JULIANA DA SILVEIRA. **DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES A BASE DE HZSM-5 MODIFICADA POR METAIS PARA O PROCESSO DE PIRÓLISE RÁPIDA**. 2014. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2014.

FERNANDES, L.; SABINO, M. G.; ROSSETTO, H. L. Método de extração de sílica da casca do arroz. **Cerâmica**, [s. l.], v. 60, n. 353, p. 160–163, 2014.

FERREIRA, Carlos M.; WANDER, Alcido E.; SILVA, Osmira F. **Mercado, comercialização e consumo**. [s.d.]. Disponível em: <<https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/arvore/CONT000fok5vmke02wyiv80bhgp5prthhix4.html>>. Acesso em: 15 nov. 2019.

FLEIG, Olivia Paniz et al. Concept of rice husk biorefining for levulinic acid production integrating three steps: Multi-response optimization, new perceptions and limitations. **Process Biochemistry**, [s. l.], 2018.

FONTOURA, Luísa Pritsch. **Portencial Econômico e Aplicações da Casca de Arroz no Estado do Rio Grande do Sul**. 2015. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2015.

FOSTER-CARNEIRO, T. et al. Biorefinery study of availability of agriculture residues and wastes for integrated biorefineries in Brazil .pdf. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], 2013.

GRAHAM, R. G. et al. Commercial-scale rapid thermal processing of biomass. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], 1994.

GUPTA, O. P. **Elements of Fuels, Furnaces & Refractories** No Title. 6th. ed. [s.l.] : KHANNA Publishers, 1989.

HAN, Zhennan et al. Oxygen Migration in Torrefaction of Eupatorium adenophorum Spreng . and Its Improvement on Fuel Properties. [s. l.], 2015.

Heat Values of Various Fuels. [s.d.]. Disponível em: <<https://www.world-nuclear.org/information-library/facts-and-figures/heat-values-of-various-fuels.aspx>>. Acesso em: 30 set. 2019.

HILL, Stefan J.; GRIGSBY, Warren J.; HALL, Peter W. Chemical and cellulose crystallite changes in Pinus radiata during torrefaction. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], 2013.

HO, Shih-Hsin et al. Characterization of biomass waste torrefaction under conventional and microwave heating. **Bioresour. Technol.**, [s. l.], v. 264, p. 7–16, 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852418307077>>

KAN, Tao; STREZOV, Vladimir; EVANS, Tim J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 57, p. 1126–1140, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>>

KANAUJIA, Pankaj K. et al. Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], 2014.

KLAFKE, A. F. **Torrefação de Resíduos da Indústria de Papel e Celulose como Pré-tratamento para Produção de Bio-Óleo via Pirólise Rápida.** 2018. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2018.

LI, Jianfen et al. Influence of Temperature on the Formation of Oil from Pyrolyzing Palm Oil Wastes in a Fixed Bed Reactor. [s. l.], v. 1, n. 13, p. 2398–2407, 2007.

LIMA, Samantha et al. Production of Silica Gel from Residual Rice Husk Ash. [s. l.], v. 34, n. 1, p. 71–75, 2011.

LORENZETT, Daniel Benitti; NEUHAUS, Mauricio; SCHWAB, Natalia Teixeira. Gestão De Resíduos E a Indústria De Beneficiamento De Arroz. **Revista Gestão Industrial**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 219–232, 2012.

MA, Zhongqing et al. Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA-FTIR and model-free integral methods. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], 2015.

MA, Zhongqing et al. Study on the thermal degradation behaviors and kinetics of alkali lignin for production of phenolic-rich bio-oil using TGA-FTIR and Py-GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], 2016.

MARTÍNEZ, Juan Daniel et al. **Assessment of the rice husk lean-combustion in a bubbling fluidized bed for the production of amorphous silica-rich ash** *Energy*, 2011.

MAYER, Flávio Dias; HOFFMANN, Ronaldo;; RUPPENTHAL, Janis E. Gestão Energética , Econômica e Ambiental do Resíduo Casca de Arroz em Pequenas e Médias Agroindústrias de Arroz. **Xiii Simpep**, [s. l.], p. 1–11, 2006. Disponível em: <www.simpep.feb.unesp.br/anais/anais_13/artigos/124.pdf>

- MEDIC, D. et al. Effects of torrefaction process parameters on biomass feedstock upgrading. **Fuel**, [s. l.], v. 91, n. 1, p. 147–154, 2012.
- MULLEN, Charles A.; STRAHAN, Gary D.; BOATENG, Akwasi A. Characterization of various fast-pyrolysis bio-oils by NMR spectroscopy. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 23, n. 5, p. 2707–2718, 2009.
- OLIVEIRA, Aylson Costa et al. Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus pellita* F. Muell. **Scientia Forestalis/Forest Sciences**, [s. l.], n. 87, p. 431–439, 2010.
- Oryzasil Sílicas Naturais**. [s.d.]. Disponível em: <<https://www.oryzasil.com.br/pt-br/produtos>>. Acesso em: 11 abr. 2020.
- PRESSI, Letícia; FÉRIS, Liliana A. AVAILABILITY AND POTENTIAL DEMAND OF AGROINDUSTRIAL WASTE AS ALTERNATIVE ADSORBENT FOR HEAVY METALS IN RIO GRANDE DO SUL. In: SIMPÓSIO DE MAIO DA PÓS GRADUAÇÃO - PPGEQ/UFRGS 2019, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre
- Ranp 764 - 2018. 2018.
- RAYMUNDO, Lucas M. et al. Deoxygenation of Biomass Pyrolysis Vapors via in Situ and ex Situ Thermal and Biochar Promoted Upgrading. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 33, n. 3, p. 2197–2207, 2019.
- RAYMUNDO, Lucas Manique. Desenvolvimento De Uma Planta Laboratorial De Pirólise Rápida Em Leito Fludizado Aplicado À Casca De Arroz. [s. l.], p. 125, 2016. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/148012/001001335.pdf?sequence=1>>
- SCHMITZ, Thaís. **Síntese hidrotérmica de zeólitas sem direcionadores orgânicos de estrutura a partir de cinza de casca de arroz sem pré-tratamento**. 2019. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2019.
- SLUITER, A. et al. Determination of Total Solids in Biomass and Total Dissolved Solids in Liquid Process Samples Laboratory Analytical Procedure (LAP) Issue Date: 3/31/2008. [s. l.], n. March, 2008. a.
- SLUITER, A. et al. Determination of ash in biomass. NREL Laboratory Analytical Procedure (LAP). **National Renewable Energy Laboratory**, [s. l.], n. April 2005, p. 18, 2008. b. Disponível em: <<http://www.nrel.gov/docs/gen/fy08/42622.pdf>>
- VAN DER STELT, M. J. C. et al. **Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review** **Biomass and Bioenergy**, 2011.
- WANG, Shurong et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism : A state-of-the-art review. **Progress in Energy and Combustion Science**, [s. l.], v. 62, p. 33–86, 2017. a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>>

WANG, Shurong et al. Influence of torrefaction on the characteristics and pyrolysis behavior of cellulose. **Energy**, [s. l.], 2017. b.

WANNAPEERA, Janewit; FUNGTAMMASAN, Bundit; WORASUWANNARAK, Nakorn. Effects of temperature and holding time during torrefaction on the pyrolysis behaviors of woody biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], 2011.

WEBER, Caroline Trevisan. **Produção, caracterização e avaliação econômica de destilados de batata doce**. 2017. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2017. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/171392>>

WEBER, Caroline Trevisan et al. Alternative Process for Production of Sweet Potato Distilled Beverage. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, [s. l.], v. 63, p. 1–14, 2020.

YANG, Haiping et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, [s. l.], 2007.

ZHANG, Shuping et al. Effects of water washing and torrefaction on the pyrolysis behavior and kinetics of rice husk through TGA and Py-GC/MS. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 199, p. 352–361, 2016. a.

ZHANG, Shuping et al. Effects of torrefaction on yield and quality of pyrolysis char and its application on preparation of activated carbon. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], 2016. b.

ZHANG, Shuping et al. Combination of Light Bio-oil Washing and Torrefaction Pretreatment of Rice Husk: Its Effects on Physicochemical Characteristics and Fast Pyrolysis Behavior. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 30, n. 4, p. 3030–3037, 2016. c.

ZHANG, Shuping et al. Combination of Light Bio-oil Washing and Torrefaction Pretreatment of Rice Husk: Its Effects on Physicochemical Characteristics and Fast Pyrolysis Behavior. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 30, n. 4, p. 3030–3037, 2016. d.

ZHANG, Shuping et al. Effect of inorganic species on torrefaction process and product properties of rice husk. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 265, n. June, p. 450–455, 2018.

ZHANG, Yimeng et al. Comparison of the physicochemical characteristics of bio-char pyrolyzed from moso bamboo and rice husk with different pyrolysis temperatures. **BioResources**, [s. l.], v. 12, n. 3, p. 4652–4669, 2017. a.

ZHANG, Yimeng et al. Comparison of the physicochemical characteristics of bio-char pyrolyzed from moso bamboo and rice husk with different pyrolysis temperatures. **BioResources**, [s. l.], v. 12, n. 3, p. 4652–4669, 2017. b.