



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Pirólise de biomassas dos principais resíduos da agricultura do Rio Grande do Sul: uma revisão da literatura

Autor: Henrique Ruschel Bandeira

Orientadora: Ligia Damasceno Ferreira Marczak

Porto Alegre, setembro de 2022

Autor: Henrique Ruschel Bandeira

Pirólise de biomassas dos principais resíduos da agricultura do Rio Grande do Sul: uma revisão da literatura

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química

Orientadora: Ligia Damasceno Ferreira Marczak

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Caroline Borges Agustini, DEQUI/UFRGS

Prof. Dr. Pedro Juarez Melo, DEQUI/UFRGS

Porto Alegre

2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família pelo suporte ao longo de todos esses anos, foi muito importante ter o apoio e o acolhimento de vocês durante essa caminhada. Espero que entendam meus próximos passos, que têm origem apenas nas minhas aspirações de ter vivências que possibilitem contar boas histórias – olho para o tempo que passou com carinho e sabendo que posso voltar ao meu ninho quando quiser.

Agradeço também à minha namorada, por sempre estar ao meu lado nas horas mais difíceis. Teu ombro e tua parceria foram essenciais para que esse ciclo se completasse com sucesso. Espero ansioso para compartilharmos esses próximos passos e os construirmos juntos, cada vez mais sinceros e abertos um com o outro.

Faço um reconhecimento à minha orientadora, que me ajudou na composição do presente trabalho e que tanto apoiou minhas ideias durante a graduação. Responsiva e atenciosa, seu auxílio tornou a elaboração desse trabalho mais simples. Além disso, sua determinação foi de suma importância para a estruturação da empresa júnior, projeto do qual me orgulho de ter participado da criação e que em muito enriquece a vivência do aluno do curso ao aproximá-lo do mercado.

Não posso deixar de citar meus verdadeiros amigos, os quais me apoiam invariavelmente. A UFRGS possibilita uma vivência plural, com alunos de diferentes *backgrounds* mas que se assemelham por seus valores e por um potencial imenso de realização. Na universidade fiz os melhores amigos que poderia ter e me orgulho muito de tê-los ao meu lado. Sei que posso sempre contar com vocês e saibam que a recíproca é verdadeira.

Por fim, quero agradecer às entidades que tanto me ensinaram – e ainda me ensinam! - durante o período de aluno universitário: à CATALISA, ao Núcleo de Empresas Juniores de Porto Alegre (NEJ POA) e à Federação das Empresas Juniores do Rio Grande do Sul (FEJERS), fica meu sentimento de gratidão. Com essas vivências, aprendi mais sobre mim e sobre como trabalhar em times compostos por pessoas sonhadoras e de mais alta performance. Portanto, considero que tenho o privilégio de ter me formado em duas faculdades: na Engenharia Química e no Movimento Empresa Júnior.

RESUMO

Com o advento do rápido desenvolvimento tecnológico e dado o constante aumento populacional, a demanda global por energia tende a crescer. Visto que o uso único dos combustíveis fósseis já não mais atende às demandas da sociedade atual principalmente pela poluição emitida devido ao seu mecanismo, a biomassa torna-se uma relevante alternativa para compor a matriz energética de diversos países. Apelidado de o “celeiro do Brasil”, o Rio Grande do Sul se destaca por ser o maior produtor nacional de diversos cultivos; dentre eles, o arroz, o trigo e a oliveira, que geram resíduos passíveis de serem aproveitados para fins energéticos. Sendo a pirólise um dos mais usados processos termoquímicos para geração de energia a partir da biomassa, o presente trabalho compilou estudos dos principais tipos de pirólise (lenta, intermediária e rápida) com a casca de arroz, a palha do trigo e o pomar da oliveira visando a comparar o rendimento dos diferentes produtos obtidos nesses processos e seu poder calorífico, tornando possível a inferência sobre o potencial energético dos resíduos a cada experimento.

Palavras-chave: *biomassa, resíduos agroindustriais, pirólise, pirólise lenta, pirólise intermediária, pirólise rápida, casca de arroz, palha de trigo, pomar da oliveira, resíduo de arroz, resíduo de trigo, resíduo de oliveira*

ABSTRACT

Given the trend of rapid technological development and the constant population increase, the global demand for energy tends to grow. Since the unique use of fossil fuels no longer meets the demands of the current society mainly because of the pollution emitted due to the emissions, biomass becomes a relevant alternative to make up the energy matrix of several countries. Nicknamed the "barn of Brazil", Rio Grande do Sul stands out for being the largest producer nationally of several agricultural crops; among them, rice, wheat and olive trees, that generate waste with energy potential. Since pyrolysis is one of the most used thermochemical processes for generating energy from biomass, the present study compiled studies of the main types of pyrolysis (slow, intermediate and fast) with rice husk, wheat straw and olive pomace in order to compare the yield of the process' different products and their calorific value, thus making possible to infer the residue's energetic potential in each experiment.

Keywords: *biomass, agro-industrial waste, pyrolysis, slow pyrolysis, intermediate pyrolysis, rapid pyrolysis, rice husk, wheat straw, olive pomace, rice residue, wheat residue, olive residue*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquematização de processos de transformação da biomassa	3
Figura 2: Tamanho do mercado global de geração de energia a partir da biomassa	4
Figura 3: Composição genérica de biomassas lignocelulósicas.....	6
Figura 4: Fórmulas estruturais genéricas para os compostos celulose (a), hemicelulose (b) e lignina (c)	7
Figura 5: Processos de conversão energética da biomassa lignocelulósica	8
Figura 6: Diagrama da combustão de sólidos	10
Figura 7: Fluxograma geral de pirólise	12
Figura 8: Fases aquosa e orgânica de amostras de bio-óleo do trabalho de Fleig, 2020	14
Figura 9: Amostra de biochar em pirólise lenta da palha de trigo do trabalho de Rego, 2021	15
Figura 10: Principais países latino-americanos produtores de arroz em 2020.....	20
Figura 11: Fluxograma do beneficiamento do arroz	21
Figura 12: Amostras da casca de arroz em diferentes tamanhos, do estudo conduzido por Vieira, 2018.....	22
Figura 13: Fluxograma de combustão direta e de pirólise da casca do arroz.....	22
Figura 14: Bio-óleos da casca do arroz - o frasco da esquerda é oriundo da matéria-prima seca e o da direita, da matéria-prima úmida - segundo a pirólise intermediária conduzida por Abu Bakar, 2013.....	26
Figura 15: Principais países latino-americanos produtores de trigo em 2020.....	27
Figura 16: Fluxograma de beneficiamento do trigo	29
Figura 17: Amostra de palha de trigo na forma de pellets do estudo realizado por Rego, 2021	30
Figura 18: Exportações de azeite de oliva em 2021 na América Latina	36
Figura 19: Fluxograma do beneficiamento das oliveiras como azeite de oliva	37
Figura 20: Esquema da pirólise rápida a partir de resíduos de oliveira	39
Figura 21: Aspecto visual dos biochars de caroços de azeitona no intervalo entre 200°C a 900°C do estudo conduzido por Sangines et al., 2015	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química das biomassas lignocelulósicas dos resíduos estudados	7
Tabela 2: Principais tipos de pirólise conforme a variação dos parâmetros operacionais e fração de produtos obtidos mediante diferentes estudos de pirólises de madeira, conforme descrito por Vieira.....	16
Tabela 3: Parâmetros de processo entre tipos de pirólise da casca de arroz	24
Tabela 4: Rendimentos dos produtos e PCS do produto de maior rendimento entre os tipos de pirólise da casca do arroz.....	25
Tabela 5: Parâmetros de processo entre tipos de pirólise da palha de trigo	32
Tabela 6: Rendimentos dos produtos e PCS do produto de maior rendimento entre os tipos de pirólise da palha de trigo	33
Tabela 7: Parâmetros de processo entre tipos de pirólise do pomar da oliveira.....	40
Tabela 8: Rendimentos dos produtos e PCS do biochar e do bio-óleo entre os tipos de pirólise do pomar da oliveira	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EIA: *U.S Energy Information Administration*

EPE: Empresa de Pesquisa Energética

FAO: *Food and Agriculture Organization*

MP: Material Particulado

OEC: *Observatory Economic Complex*

PCI: Poder Calorífico Inferior

PCS: Poder Calorífico Superior

RS: Rio Grande do Sul

TCR: *Thermo-Catalytic Reforming*

TRS: Tempo de Residência do Sólido

VAB: Valor Adicionado Bruto

VBP: Valor Bruto Produzido

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Fundamentação Teórica	3
2.1	Biomassa como fonte para geração de energia	3
2.2	Mercado potencial para a geração de energia a partir da biomassa	4
2.3	Biomassas lignocelulósicas	5
2.3.1	Características de biomassas lignocelulósicas	6
2.4	Processos de conversão energética de biomassas lignocelulósicas	7
2.4.1	Processos Físicos	8
2.4.2	Processos Biológicos	9
2.4.3	Processos Termoquímicos	9
2.4.3.1	Combustão	9
2.4.3.2	Gaseificação	10
2.4.3.3	Cogeração	11
2.4.3.4	Pirólise	11
2.5	Pirólise	11
2.5.1	Características dos produtos da pirólise da biomassa	12
2.5.1.1	Gás pirolítico	12
2.5.1.2	Bio-óleo	13
2.5.1.3	Biochar	15
2.5.2	Tipos de pirólise	16
2.5.3	Efeitos de parâmetros de operação no processo de pirólise	17
2.5.3.1	Efeito da temperatura de operação e taxa de aquecimento	17
2.5.3.2	Efeito do tempo de residência do sólido	18
2.5.3.3	Efeito do teor de umidade da matéria-prima	18
2.6	Materiais e métodos	19
3	Arroz	20
3.1	Contextualização do resíduo de arroz	21
3.2	Pirólises de casca de arroz e suas aplicações	22
4	Trigo	27
4.1	Contextualização do resíduo de trigo	28
4.2	Pirólises de palha de trigo e suas aplicações	30
5	Oliveira	36
5.1	Contextualização do resíduo de oliveira	37
5.2	Pirólises do pomar da oliveira e suas aplicações	38
6	Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	46
	REFERÊNCIAS	48

1 Introdução

Definida inicialmente para a indústria de microchips, a observação feita pelo engenheiro cofundador da Intel Gordon E. Moore, apelidada de Lei de Moore, sugere que os transistores em um microchip iriam dobrar a cada dois anos (MOORE, 1965). A teoria empírica pode ser generalizada ao desenvolvimento da indústria tecnológica em forma de tendência – seu crescimento seria de rápida aceleração ao longo dos anos. Dentre vários exemplos dessa expansão acelerada, vê-se a busca pela plena oferta a uma demanda consumista, trazendo maior celeridade para a produção devido à efemeridade do consumo. A fim de sustentar a lógica de mercado mencionada, aumenta-se o uso de recursos que a mantém, como o emprego de energia elétrica nas cadeias de valor.

Até a primeira crise do petróleo em 1973, a energia era gerada majoritariamente a partir de combustíveis fósseis e a poluição era vista como um mal necessário (KOTO, 2009). Porém, na época, em conjunto da possível escassez desses recursos, a alta emissão de gases intensificadores do efeito estufa produzidos a partir do uso desses combustíveis para geração de energia alarmou potências e órgãos internacionais multilaterais que, numa tentativa de reduzir a produção desses gases, provocaram encontros institucionais para que se debatesse o assunto – dentre os mais recentes, a COP 21 e a Rio+20 - e acordos que visassem ao desenvolvimento sustentável, como o Acordo de Paris e o Protocolo de Kyoto.

Nesse contexto, o uso de fontes de renováveis para geração de energia, como a biomassa, contribui para diminuição da dependência de combustíveis fósseis a partir da diversificação da matriz energética (RYAN et al., 2006). A biomassa é uma matéria prima de baixo custo e rápido acesso que armazena grande quantidade de energia, tendo em sua composição carbono, oxigênio e hidrogênio (EMBRAPA, 2016), e pode ser gerada a partir dos mais diversos resíduos agroindustriais. Portanto, sendo uma referência na agricultura e atrelado ao aumento populacional, que implica diretamente em um aumento da produção de alimentos, o Brasil tem potencial para assumir o papel de vanguardista do uso da biomassa como uma fonte renovável de energia – segundo estudo da EMBRAPA de 2020, estima-se que a agropecuária brasileira alimentou anualmente cerca de 10% da população mundial no intervalo de 2016 até 2020, último ano analisado pelo estudo.

Dentre os principais estados que contribuem para a relevância internacional da agropecuária do país se coloca como protagonista o Rio Grande do Sul. A agropecuária gaúcha é motivo de destaque no cenário brasileiro, contribuindo com 11,7% do total do Valor Adicionado Bruto (VAB) da agropecuária brasileira, conforme o Painel do Agronegócio do RS de 2022, produzido pelo Departamento de Economia e Estatística do estado. Dentre os cultivos de maior área plantada, consoante ao estudo citado, destacam-se as plantações de trigo e de arroz. Em paralelo, vê-se uma recente ascendência da plantação de oliveiras no estado. O Rio Grande do Sul é o maior produtor dos três cultivos citados no país (SEAD-PR, 2021).

Tendo em vista a corrente necessidade de métodos eficientes para geração de energia a partir da biomassa, o trabalho consiste na análise dos principais tipos de pirólises realizadas com resíduos de culturas das quais o estado do Rio Grande do Sul é o maior produtor nacional; são elas o arroz, o trigo e a oliveira. A pirólise é um método para geração de energia que se destaca dentre os processos termoquímicos devido ao seu potencial para produção de

biocombustíveis com alta densidade energética a partir de fontes não alimentares, como resíduos agrícolas, urbanos, industriais e dejetos animais (DEMIRAL et al., 2006). O presente trabalho de revisão, portanto, buscou aglutinar pesquisas de pirólise realizadas com a biomassa da casca de arroz, da palha de trigo e do pomar da oliveira tendo como principais objetivos a comparação do valor de poder calorífico dos resíduos alcançado pelos autores, a eficiência dos produtos obtidos a partir dos processos de pirólise e a descrição dos métodos propostos, bem como suas aplicações na indústria.

O trabalho encontra-se estruturado da seguinte forma:

- No capítulo de Fundamentação Teórica, descreve-se sobre as biomassas lignocelulósicas, característica dos resíduos analisados, e são delineados os processos de conversão energética a partir de biomassa presentes na literatura. Além disso, há um enfoque na descrição do processo de pirólise, método de geração de energia analisado no trabalho e, por último, se detalha sobre os métodos empregados para realização do trabalho.
- Nos capítulos posteriores, apresenta-se a cada resíduo uma contextualização sobre o panorama atual de mercado do grão do qual ele é oriundo, sua origem na agricultura nacional e gaúcha e o processo do qual ele é obtido. Por fim, detalha-se sobre o processo de pirólise envolvendo o resíduo e se comparam os rendimentos dos produtos da pirólise e o poder calorífico obtidos por diferentes autores.

2 Fundamentação Teórica

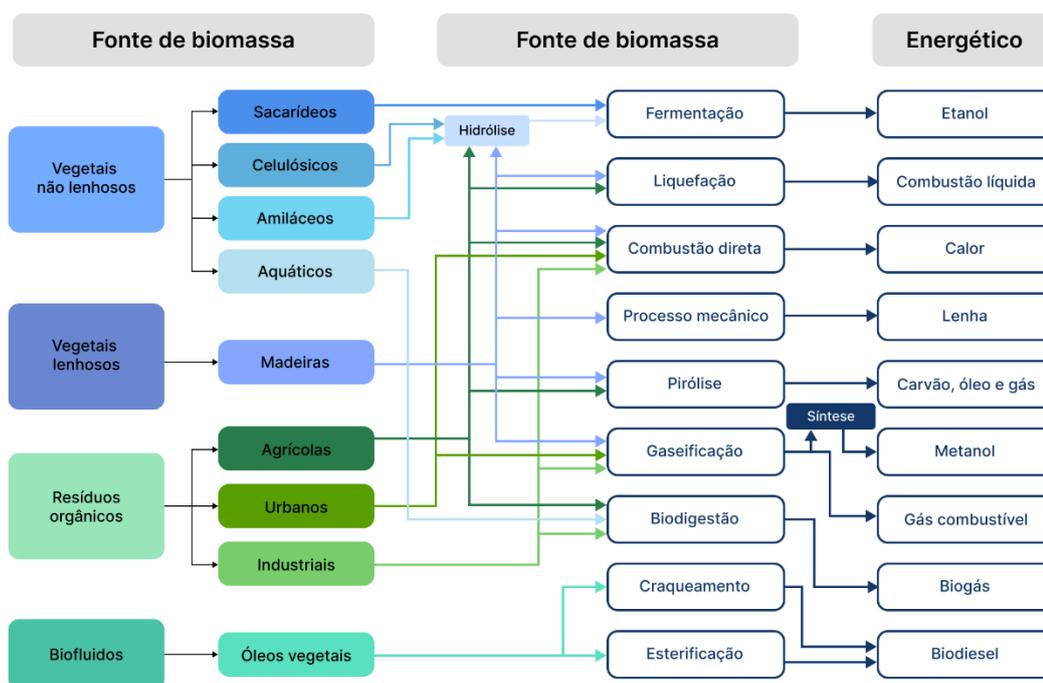
No capítulo de Fundamentação Teórica, apresentar-se-á sobre o panorama mercadológico do uso da biomassa como fonte geradora de energia, bem como um detalhamento das biomassas lignocelulósicas, grupo do qual os resíduos estudados pertencem. Em consequente, far-se-á menção aos principais processos de conversão energética de biomassa, com ênfase na pirólise, tema-chave do trabalho. Por último, apresentam-se as metodologias de pesquisa utilizadas para realização do trabalho.

2.1 Biomassa como fonte para geração de energia

O termo biomassa é utilizado para denominar o grupo de produtos energéticos e matérias-primas renováveis, originados a partir da matéria orgânica formada por via biológica (SEYE, 2003). A biomassa pode ser classificada em dois grandes grupos: (1) biomassa tradicional, composta pela lenha e resíduos naturais e (2) biomassa moderna, produzida a partir de processos tecnológicos avançados e eficientes, como briquetes, *pellets*, cogeração (bagaço de cana) e os cultivos dedicados de espécies, como os de florestas plantadas.

A partir da biomassa é possível se obter diversas formas de energia. Os principais usos como insumo energético são a produção de biocombustíveis sólidos para geração de energia térmica, como o carvão e resíduos agroflorestais; os biocombustíveis líquidos, como o álcool combustível e biodiesel utilizados em motores à combustão; e a geração de energia elétrica a partir da gaseificação de resíduos sólidos, que podem ser vegetais lenhosos, não-lenhosos e resíduos orgânicos. Posteriormente, a biomassa é transformada em energia mediante diferentes processos de conversão, exemplificados na Figura 1 (EMBRAPA, 2016).

Figura 1: Esquematização de processos de transformação da biomassa

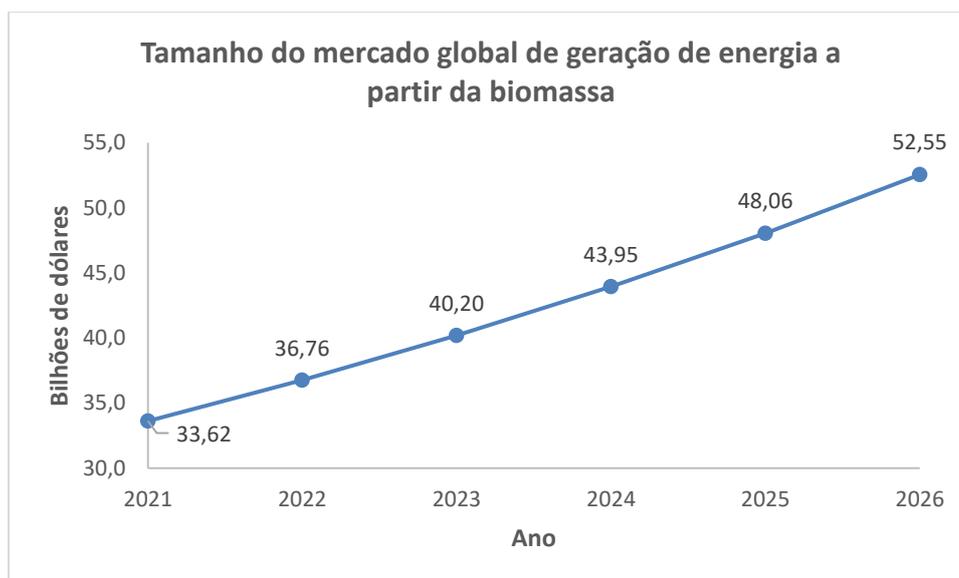


Dentre os processos mais comuns para geração de energia a partir da biomassa podem ser citados os processos físicos, como a densificação; os processos termoquímicos, como a combustão direta, a cogeração (produção combinada de energia térmica e mecânica) e a pirólise; e os processos biológicos, como a digestão anaeróbia e a fermentação. Esses processos serão aprofundados mais adiante, na seção 2.4.

2.2 Mercado potencial para a geração de energia a partir da biomassa

A biomassa é avaliada como sendo a quarta maior fonte de energia utilizada globalmente, seguida por carvão, petróleo e gás natural (GERALD et al., 2021). De acordo com dados da Agência Internacional de Energia, a capacidade instalada para geração de energia via biomassa aumentou em 100%, passando de 65,603 GW em 2010 para 124,026 GW em 2019. A empresa *The Business Research Company* estimou o tamanho de mercado global de geração de energia a partir da biomassa em mais de trinta e três bilhões de dólares em 2021, com uma taxa composta de crescimento anual (CAGR) de 9,2% até 2026, como se vê na Figura 2.

Figura 2: Tamanho do mercado global de geração de energia a partir da biomassa



Fonte: adaptado de *The Business Research Company*, 2022

Vale destacar que a cadeia de geração de energia via biomassa apresenta-se como um processo de balanço líquido neutro de carbono (GUO et al., 2022), uma vantagem na adequação aos padrões do MDL (Mecanismo de Desenvolvimento Limpo), conceito que países vêm adotando para reduzir seu impacto ambiental. Em outras palavras, se a biomassa é completamente queimada, o dióxido de carbono (CO_2) produzido pela combustão já havia sido capturado na fase de crescimento do cultivo (QUISPE et al., 2016). Portanto, a biomassa não emite mais CO_2 para o meio ambiente do que o consome (MCKENDRY, 2002; SAIDUR et al., 2011). Visando a zerar suas emissões de carbono, nações como a Índia, a China, a Alemanha, o Reino Unido e a França já anunciaram metas de uso de energias renováveis para composição de sua matriz energética no futuro.

A *U.S Energy Information Administration* (EIA) posicionou o Brasil como sétimo colocado dentre os países que mais utilizam fontes alternativas de energia (fontes eólica, solar, das

marés, das ondas e da biomassa) em 2017. Além disso, o país está posicionado em sexto lugar dentre os que mais crescem em quantidade de energia gerada ano a ano, considerando os dez primeiros colocados (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2020). Conforme a Empresa de Pesquisa Energética (EPE), a biomassa tem representado quase 8% da matriz energética brasileira em 2022, com destaque para o uso de bagaço de cana, dos resíduos florestais, do biogás do lixo e de resíduos agropecuários. No entanto, tem-se que grande parte dos resíduos ainda são queimados sem aproveitamento térmico – logo, não utilizados para quaisquer fins - ou retornam ao solo através da incorporação dos restos de cultura. Principalmente em países em desenvolvimento como o Brasil grandes quantidades de biomassa, como a casca de arroz, a palha, as cascas de nozes, as cascas e as sementes de frutas, as pastagens vegetais, as folhas verdes e melão, dentre outras, não são recuperadas (OKEH et al., 2014).

Uma parte significativa da demanda de energia via biomassa é atendida via queima de madeira. Os últimos dados disponíveis de um estudo acerca do tema relatam que, de 1999 a 2008, a utilização de madeira para geração de energia no Brasil cresceu a uma taxa média anual de 3,1%, chegando a 94 milhões de toneladas – o estudo foi conduzido pelo BNDES. Ao mesmo tempo, os resíduos vegetais são compostos fundamentalmente de celulose e são utilizados muito facilmente para obtenção de energia, devido à pouca umidade e à facilidade de serem pré-processados (SILVA; RUGGERO, 2014), podendo também ser usufruídos como fontes energéticas.

Apesar da tradição agropecuária, o Rio Grande do Sul ainda pode explorar maiores oportunidades no setor. As usinas a biomassa ainda são poucas no estado e estão concentradas no uso da casca de arroz e de resíduos florestais. Ao mesmo tempo, o potencial do agronegócio gaúcho tem interessado aos investidores (KLEIN, 2019). Prevista para ser finalizada em 2023 e contando com um investimento de R\$ 50 milhões, uma usina de biomassa que avalia gerar mais de 100 empregos será construída em Uruguaiana. A usina irá produzir energia a partir da casca de arroz e se estima uma produção de 8 MW de energia, sendo capaz de atender em torno de 100 mil habitantes. Em consoante, já existente na cidade de São Borja, na fronteira oeste do estado, funciona a maior planta do Brasil com geração de energia a partir da casca de arroz. A Usina Termelétrica de São Borja pertence ao fundo de investimento alemão *MPC Bionergie Brasilien GmbH & Co. KG* e é operada pela Dalkia Brasil, subsidiária da *Veolia Environnement* e da *Electricité de France* (EDF).

A fim de fomentar o uso de energia limpa, é importante que se sustentem iniciativas de incentivo por parte do governo. Um exemplo disso é a Lei nº 14.864/2016, que estabelece a Política Estadual de Biometano. A lei incentiva a produção de biometano no Rio Grande do Sul e busca estimular a criação da cadeia produtiva do mesmo por meio do Programa Gaúcho de Incentivo à Geração e Utilização do Biometano (ATLAS DAS BIOMASSAS DO RIO GRANDE DO SUL, 2016).

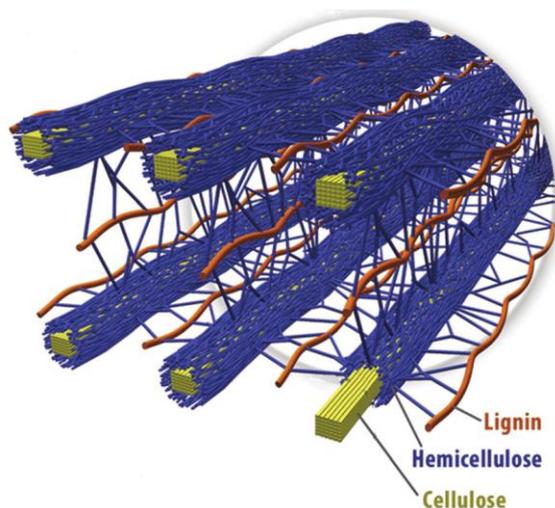
2.3 Biomassas lignocelulósicas

A casca de arroz, a palha de trigo e o pomar da oliveira, resíduos que compõem o tema do presente trabalho, são biomassas lignocelulósicas; esse tipo de biomassa será detalhado nessa seção.

2.3.1 Características de biomassas lignocelulósicas

As biomassas lignocelulósicas são compostas principalmente de celulose, hemiceluloses e lignina; geralmente possuem também, em menor proporção, extrativos e cinzas. As macromoléculas de celulose formam microfibras duras, como esqueleto da parede celular. A celulose se conecta com as hemiceluloses e lignina por ligações de hidrogênio e a lignina e as hemiceluloses se ligam, por sua vez, tanto por ligações covalentes quanto de hidrogênio (WANG et al., 2017). A Figura 3 dispõe, de maneira ilustrativa, a organização da composição de biomassas lignocelulósicas.

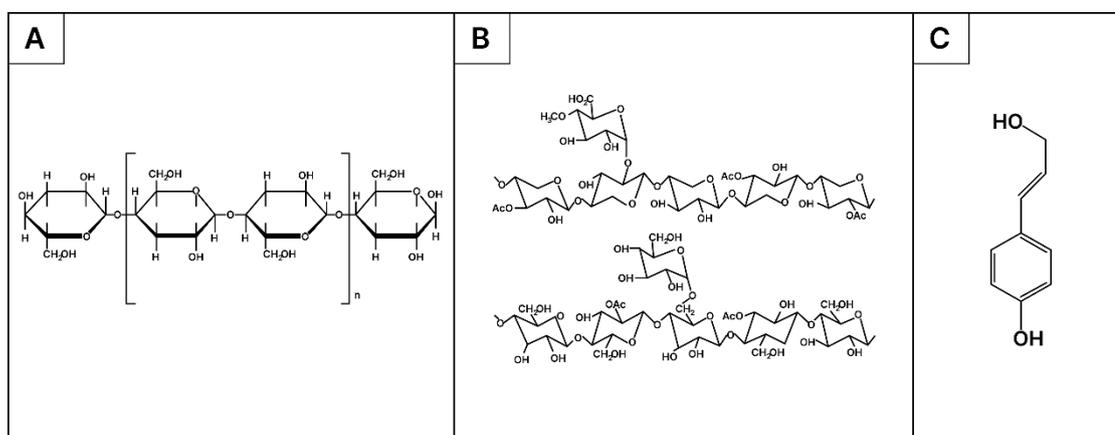
Figura 3: Composição genérica de biomassas lignocelulósicas



Fonte: Brandt et al., 2013

A celulose é o principal componente da parede celular dos vegetais, sendo também o composto orgânico mais abundante na natureza (HUBER, 2006). Em sua composição estão presentes unidades de glicose, mediante ligações químicas com átomos de oxigênio (DINIZ, 2005). Sua fórmula estrutural está apresentada na figura 4 (A). Já a hemicelulose compreende um conjunto de polissacarídeos não-celulósicos presentes na biomassa. Geralmente, são polímeros constituídos por monossacarídeos de 5 átomos de carbono (pentoses). O componente mais frequente na composição dos pentosanos é o xilano, que é formado por unidades de anidroxilose (DINIZ, 2005); sua fórmula estrutural pode ser vista na figura 4 (B). Por último, a lignina, cuja fórmula estrutural é mostrada na figura 4 (C), pode ser representada como um polímero heterogêneo e amorfo, cuja unidade estrutural repetitiva é uma unidade de fenil-propano, substituído em várias posições no anel benzênico (DINIZ, 2005).

Figura 4: Fórmulas estruturais genéricas para os compostos celulose (a), hemicelulose (b) e lignina (c)



Fonte: autoria própria

Conforme os dados dispostos na literatura, a composição química da casca de arroz, da palha de trigo e do pomar da oliveira está disposta na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química das biomassas lignocelulósicas dos resíduos estudados

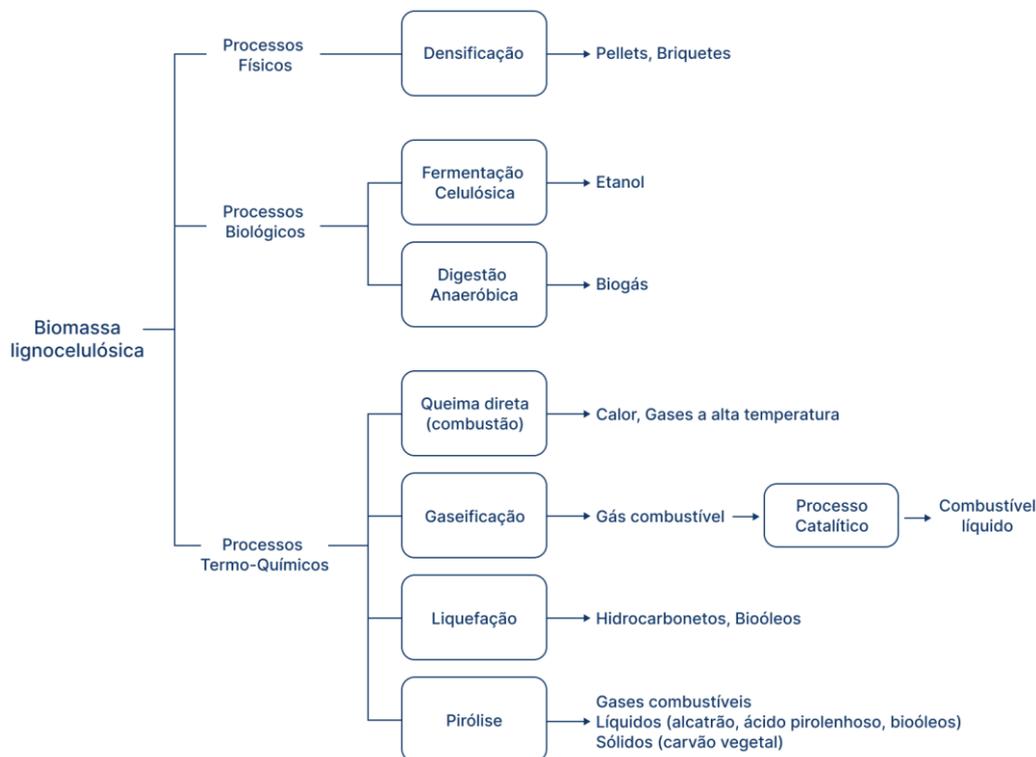
Resíduo	Composição Química (% em massa)							Referência
	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Extrativos	Cinzas	Óleo	Proteína	
Casca de Arroz	34,69	13,27	29,59	3,06	17,35	-	2,04	HICKERT, 2010
Palha de Trigo	36,07	20,35	19,42	14,59	9,56	-	-	KAPARAJU, 2010; HORST, 2013
Pomar da oliveira	20,91	32,08	31,51	8,64	-	4,92	1,95	UZUN et al., 2007

Fonte: autoria própria

2.4 Processos de conversão energética de biomassas lignocelulósicas

As biomassas passam por processos de aproveitamento energético com diferentes tecnologias empregadas. A Figura 5 ilustra esses processos divididos fundamentalmente em físicos, biológicos e termoquímicos. A seguir, os grupos e subgrupos presentes no fluxograma serão detalhados.

Figura 5: Processos de conversão energética da biomassa lignocelulósica



Fonte: adaptado de Hoffmann, 1999; Lora, 2003

2.4.1 Processos Físicos

O principal processo físico envolvido no aproveitamento energético de biomassas lignocelulósicas é a densificação. O processo, mediante a briquetagem, consiste em elevar mecanicamente as condições de pressão e de temperatura no sistema. Esse aquecimento provoca a “plastificação” da lignina, que atua como elemento aglomerante das partículas de madeira, além de eliminar parte dos sólidos voláteis com baixo poder calorífico (MAYER et al., 2006). A densificação de biomassas lignocelulósicas resulta em briquetes com 2 a 5 vezes mais densidade energética que qualquer espécie de lenha (RENDEIRO et al., 2008).

Esse processo pode ser aplicado a diversos tipos de resíduos, como casca de arroz, bagaço de cana de açúcar e palha de milho (RENDEIRO et al., 2008). Para que essa aglomeração tenha sucesso, necessita-se da presença de uma quantidade de água, compreendida entre 8 a 15% de umidade e que o tamanho da partícula esteja entre 5 a 10 mm. O diâmetro ideal dos briquetes para queima em caldeiras, fornos e lareiras é de 70 mm a 100mm, com comprimentos de 250 a 400 mm (MAYER et al., 2006).

Dentre algumas vantagens do uso da densificação a partir do briquete, seja o material de alta densidade ou não, tem-se i) a diminuição da derrubada de árvores nativas e o conseqüente aproveitamento dos resíduos agrícolas; ii) a ausência de produtos químicos no processo (cola, verniz, tinta), tornando-os apropriados para a indústria alimentícia (sejam em pizzarias, churrascarias e padarias), caldeiras em lavanderias e abatedouros, e aquecimento

de água em hotéis, motéis e piscinas; e iii) a higiene e o menor espaço para armazenagem (SUGIMOTO, 2012).

2.4.2 *Processos Biológicos*

Os processos biológicos tratam da utilização de enzimas e de microrganismos com capacidade para metabolização de materiais orgânicos complexos, como carboidratos, lipídios e proteínas para produzir gases como metano e dióxido de carbono, ou etanol em sua forma líquida. Antigamente, propagava-se que não havia vantagens econômicas significativas em seu uso (MAYER et al., 2006), devido à limitação do metabolismo do microrganismo e ao consequente alto tempo de retenção hidráulica do resíduo no processo. No entanto, esse cenário vem mudando conforme a evolução da tecnologia. Empresas relevantes no setor energético, como a Raízen, vêm avançando nessa prática. Recentemente, a companhia anunciou a construção de duas novas plantas de etanol de segunda geração (E2G) em Valparaíso (SP) e em Barra Bonita (SP) (MACHADO, 2022) e almeja ter 20 plantas de E2G até 2030 (VITAL, 2022). Além disso, a GranBio, pioneira em etanol de segunda geração no Brasil, prevê dobrar a capacidade de E2G em Alagoas até 2024 (SAMORA, 2022).

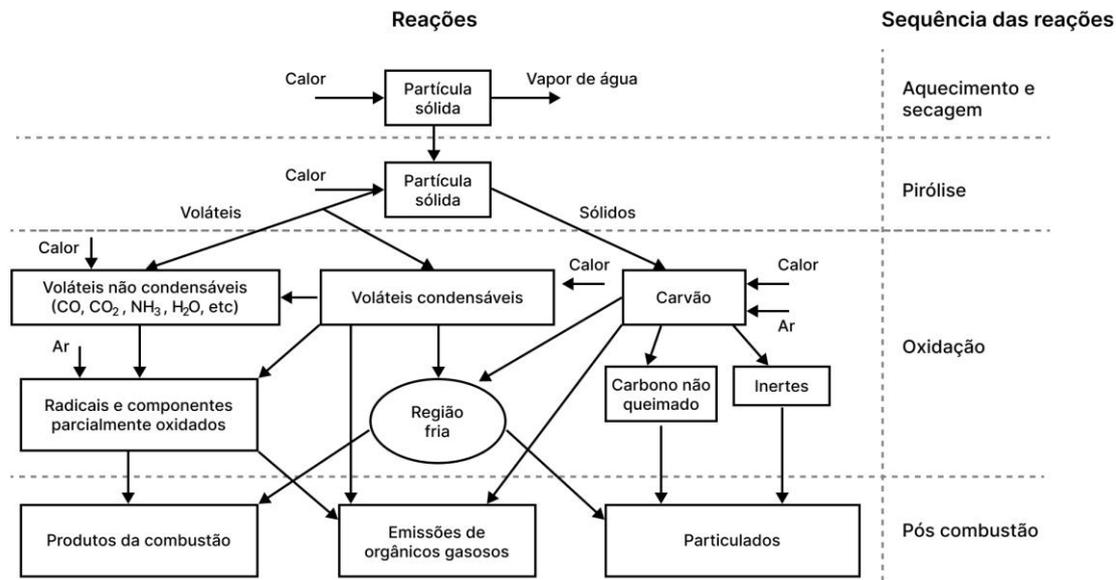
2.4.3 *Processos Termoquímicos*

Os processos termoquímicos incluem a combustão direta, a gaseificação, a pirólise e a liquefação e são caracterizados pela operação em temperaturas elevadas.

2.4.3.1 *Combustão*

Uma das principais formas de utilização da biomassa consiste na combustão, a qual comumente se utiliza de equipamentos como caldeiras e motores de combustão interna. Durante esse processo ocorre também a decomposição térmica da carga combustível e a combustão dos produtos dessa decomposição com uma quantidade de oxigênio suficiente para se alcançar a combustão completa do combustível (RENDEIRO et al., 2008). O processo de combustão de sólidos consiste em 4 fases distintas que podem ocorrer em paralelo, em diferentes regiões da biomassa em reação, conforme ilustrado na Figura 6.

Figura 6: Diagrama da combustão de sólidos



Fonte: adaptado de Rendeiro et al., 2008

A etapa de aquecimento e secagem é o processo em que se retira a umidade contida no sólido mediante adição de calor, que provoca evaporação da água. Após a secagem, tem-se a pirólise, etapa na qual ocorrerá a liberação dos gases inflamáveis que estão encrustados no sólido. À medida que esses gases se misturam com o ar, gera-se uma mistura inflamável. Na etapa de oxidação, os gases formados no processo de pirólise reagem de forma exotérmica, idealmente tendo como produtos o gás carbônico, a água e o calor. Ao final do processo, a biomassa torna-se uma massa sólida, composta de carvão e cinza. As partículas de menores dimensões, chamadas de particulados, são arrastadas pelos gases e saem na chaminé. Uma fração do carbono e cinzas consegue gasificar e entra no escoamento na forma de monóxido de carbono, de metano, de gás hidrogênio e de outros gases. O restante do carvão e das cinzas é removido da câmara de combustão, na forma de resíduos (RENDEIRO et al., 2008).

2.4.3.2 Gaseificação

A gaseificação consiste na conversão da biomassa em um gás combustível, através da oxidação parcial em temperaturas elevadas (REED et al., 1998). O gás produzido, chamado de gás de síntese, pode ser utilizado na geração de calor ou como combustível para ampliar a potência de motores (MAYER et al., 2006) pois tem na sua composição, majoritariamente, os gases monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂) que, passando por processos catalíticos, podem ser transformados em produtos semelhantes à gasolina e ao diesel. Empregado como combustível, o gás alimenta motores de combustão interna, para produção de potência de eixo na geração de eletricidade, bombeamento de água, moagem de grãos, serragem de madeira, dentre outros (STASSEN, 1995). O gás de síntese também pode ser utilizado como combustível para queimadores externos com a produção de calor em caldeiras, secadores e fornos.

Uma vez que são gerados produtos diferentes, o uso da gaseificação para potência e para calor é feito para mercados com demandas distintas. Tecnicamente, uma das principais diferenças entre ambos é a pureza do gás dos gaseificadores de potência, que atendem à demanda dos motores de combustão interna. Especificamente ao emprego da gaseificação para potência, o gás de síntese deve ser primeiramente filtrado, resfriado e misturado em um sistema de condicionamento de gás, sendo uma parte integrante de gaseificadores para potência. Alternativamente, para o uso da gaseificação para o calor, o gás de síntese em queimadores externos requer pouco ou nenhum condicionamento. Uma vez que eles não necessitam de um sistema elaborado de limpeza de gás, gaseificadores para calor são de desenho simples e fáceis de operar e de menor custo, comparados com gaseificadores para potência (REED et al, 1998).

2.4.3.3 Cogeração

A cogeração consiste na produção simultânea de energia térmica e energia elétrica, com um aproveitamento de até 80% de energia contida no combustível. Essa energia pode ser transformada em vapor ou em eletricidade. O calor produzido por turbinas a gás pode ser aproveitado através de uma caldeira de recuperação, para geração de vapor de processo, empregado na secagem e parboilização do arroz (MAYER et al., 2006).

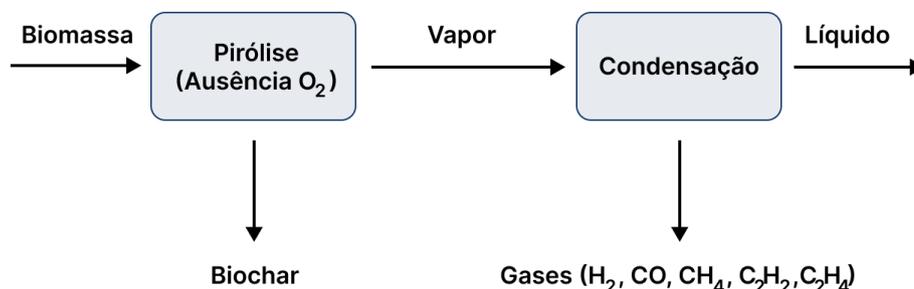
2.4.3.4 Pirólise

A pirólise é um processo que possui algumas vantagens frente a outros processos termoquímicos. Dentre elas, tem-se a obtenção de energia de fácil transporte e armazenamento em relação à incineração; a baixa emissão de particulados e a não produção de dioxinas e furanos. Visto seus benefícios, escolheu-se esse processo para composição da presente revisão. A seção 2.5 apresenta com detalhes os fundamentos da pirólise.

2.5 Pirólise

Pirólise é a decomposição térmica de biomassas em temperaturas entre 300 e 800 °C, na ausência de agente oxidante (BRIDGWATER, 2012) ou em quantidade tal que a gaseificação não ocorra de maneira extensiva (ALMEIDA, 2010). A pirólise causa uma ruptura irreversível da matéria orgânica, o que acarreta profundas mudanças nas propriedades físico-químicas da biomassa (KANAUJIA et al., 2014). A Figura 7 apresenta um fluxograma esquemático do processo de pirólise. Conforme pode ser observado, a biomassa que entra no processo de pirólise é constantemente aquecida a uma temperatura inicial que varia entre 250 até 700 °C. Essas temperaturas dependem das propriedades da biomassa e das condições de operação (QI et al., 2007).

Figura 7: Fluxograma geral de pirólise



Fonte: adaptado de Quispe et al., 2016

No processo de pirólise, a biomassa pode ser convertida em três produtos com fases diferentes, sendo eles i) gases não condensáveis, os produtos gasosos; ii) em bio-óleo, produto de fase líquida; e iii) biochar (ou carvão), produto sólido (DAI et al., 2019a). Esses três produtos serão detalhados na seção 2.5.1 do trabalho. O rendimento dos produtos da pirólise depende de alguns fatores, tanto das características da biomassa quanto dos parâmetros de operação do processo. Esses últimos englobam a temperatura da reação, a taxa de aquecimento, o tempo de residência e a granulometria da biomassa (COLLARD et al., 2014), dentre outros. Durante o trabalho, será analisada a variação de alguns desses parâmetros e sua influência será descrita na seção 2.5.3 da presente revisão.

O biochar, o bio-óleo e os gases possuem separadamente seu intervalo de poder calorífico, que pode ser classificado em superior e inferior. O Poder Calorífico Superior (PCS) é definido quando a combustão se efetua a volume constante, quando a água formada durante a combustão é condensada e quando o calor que é derivado dessa condensação é recuperado (BRIANE et al., 1985). Por sua vez, o Poder Calorífico Inferior (PCI) é definido como a energia efetivamente disponível por unidade de massa de combustível após o cálculo das perdas devido à evaporação da água (JARA, 1989).

O PCS é uma característica importante de biomassas lignocelulósicas para se obter energia, possui uma relação diretamente proporcional ao teor de lignina, à matéria extrativista e ao carbono fixo do grão e é inversamente proporcional ao teor de umidade e cinzas. Esses componentes são influenciados simultaneamente pelo tipo de solo onde a cultura cresceu, pelo manuseio agrônomico, pelas condições climáticas ou pela localização (QUISPE et al., 2016). Por essas razões, o PCS será um parâmetro-chave nos experimentos analisados pelo presente trabalho.

2.5.1 Características dos produtos da pirólise da biomassa

2.5.1.1 Gás pirolítico

Liberado durante a pirólise, o gás pirolítico tem baixo peso molar e não é possível de ser condensado. Os compostos que geralmente compõem esse gás são o dióxido de carbono

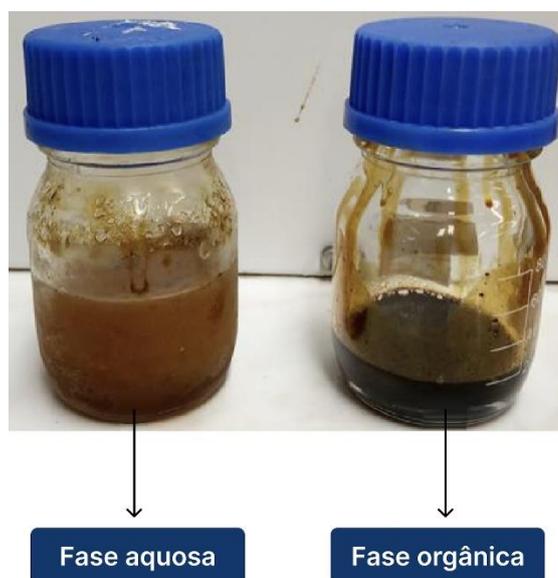
(CO₂), o monóxido de carbono (CO) - ambos em baixas concentrações - o hidrogênio (H₂), alguns hidrocarbonetos com baixo teor de carbono, como o metano (CH₄), o etano (C₂H₆), o eteno (C₂H₄) e o propano (C₃H₈), além de amoníaco (NH₃), de óxidos de enxofre (SO_x) e de nitrogênio (NO_x) (HOSSAIN; DAVIES, 2013). Conforme Liu et al. (2016) e Yang et al. (2016), o PCI típico do gás pirolítico varia entre 5,5 e 7,0 MJ/Nm³. Kan et al. (2016), no entanto, apresentam valores maiores para o PCI do gás pirolítico, variando entre 10 e 20 MJ/Nm³, a depender de sua composição conforme a origem da biomassa. Uma das principais razões da diferença entre os valores apresentados está associada à concentração de dióxido de carbono (CO₂) e ao controle de oxigênio (O₂) no início do processo.

O gás pirolítico pode ser usado para múltiplas aplicações, desde a combustão de gás em motores de ignição por centelha ou por compressão. Ademais, o gás pode também ser utilizado para produção de componentes individuais na fase gasosa, como o metano (CH₄) e o hidrogênio (H₂). Por último, o gás pode ser usado para pré-aquecer o gás de arraste (inerte) no próprio processo de pirólise ou retornado para o reator e utilizado como gás de arraste (KAN et al., 2016). Antes da utilização do gás pirolítico, recomenda-se que sejam realizados tratamentos para redução ou eliminação de contaminantes do gás. Dentre os contaminantes incluem-se pó, alcatrões, metais pesados evaporados, aerossóis, cianeto de hidrogênio (HCN), amoníaco (NH₃) e sulfeto de hidrogênio (H₂S) (LIU et al., 2017; YANG et al., 2016).

2.5.1.2 Bio-óleo

O bio-óleo é o produto da fase líquida obtido via processo de pirólise. A substância tem uma coloração amarronzada e é constituída por diversos compostos orgânicos, como ácidos, álcoois, cetonas, aldeídos, fenóis, ésteres, éteres, furanos, alquenos e açúcares, por compostos nitrogenados e oxigenados, além de uma grande quantidade de água (BRIDGWATER, 2006; BETEMPS et al., 2017; GUPTA et al., 2016). O teor de água depende da umidade inicial da biomassa e dos parâmetros da pirólise (KAN et al., 2016). Normalmente, os bio-óleos apresentam baixa estabilidade, fato que gera duas fases de pesos distintos, sendo a fase leve mais aquosa e a mais pesada, predominantemente orgânica. A primeira fase citada é mais clara e rica em água e ácidos; já a segunda possui maior poder calorífico e, devido aos compostos orgânicos que a compõem, tem coloração mais escura e com odor mais forte (CEN et al., 2019; CHEN et al., 2017; FLEIG, 2020). Vê-se ambas as fases na amostra obtida por Fleig, 2020, ilustrada pela Figura 8.

Figura 8: Fases aquosa e orgânica de amostras de bio-óleo do trabalho de Fleig, 2020



Fonte: adaptado de Fleig, 2020

O bio-óleo é considerado uma fonte de biocombustíveis de segunda geração (ZHENG et al., 2007; WANG et al., 2007; ZHENG et al., 2008; SENSOZ; ANGIN, 2008), atingindo um PCS de 20 MJ/kg, em média. No entanto, seu PCS é inferior ao da gasolina (44 MJ/kg) ou do diesel (42 MJ/kg) (QUISPE et al., 2016). Tsai et al. (2007) e Li et al. (2012) estudaram os efeitos do tamanho das partículas para o bio-óleo e concluíram que as restrições de transferência de massa e calor foram significativas para um tamanho maior de partículas, e esse fator diminuiu o rendimento do bio-óleo. Natarajan et al. (2009), no entanto, sugeriu o contrário: uma diminuição no tamanho das partículas levou a uma diminuição no rendimento líquido, mas apontou que o efeito foi devido à diferença no tempo de residência do vapor.

De acordo com Fleig (2020), o bio-óleo pode ser considerado o produto mais desejado da pirólise, uma vez que apresenta uma vasta gama de aplicações e significativo valor agregado. Os bio-óleos podem ser utilizados como matéria-prima para a produção de químicos, como as resinas de fenóis, aditivos nas indústrias de fertilização e farmacêutica, agentes aromatizantes nas indústrias alimentares na forma de glicoaldeído (BRIDGWATER et al., 2000; BUTLER et al., 2011). Ainda, alguns fenólicos do bio-óleo possuem ação antifúngica e inseticida, podendo impregnar a madeira para protegê-la de fungos (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004). O bio-óleo pode também ser utilizado para geração de eletricidade, de calor e como combustíveis para motores a diesel e turbinas a gás. A partir dos resultados obtidos experimentalmente por Kan et al. (2016), foi possível constatar que seu rendimento é adequado em motores a diesel; no entanto, sua operação a longo prazo pode danificar o equipamento utilizado por causar deposição nas paredes. Assim, seu uso necessita ser especificamente estudado para aplicação em cada equipamento (KAN et al., 2016).

Pode-se também aplicar ambas as fases do bio-óleo de maneiras distintas. Cen et al. (2019), Chen et al. (2017) e Zhang et al. (2016) propuseram que a fase aquosa do bio-óleo seja utilizada na lavagem ácida da biomassa antes de essa passar pelo processo de pirólise. Tendo

uma alta concentração de ácidos, possibilita-se que haja a remoção de compostos metálicos da biomassa, conseqüentemente melhorando a qualidade do resíduo líquido. Por outro lado, a fase orgânica do bio-óleo pode ser usada ao desenvolver resinas que têm utilidade para produção de cola em compensados de madeira. Além disso, pode-se gerar compostos como levoglucosano e levoglucoseno que, apesar de não serem componentes típicos na aplicação do bio-óleo, podem também ser utilizados nas indústrias de polímeros biodegradáveis e como surfactantes (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004).

2.5.1.3 Biochar

Biochar é o produto sólido da pirólise, contendo em sua composição sólidos orgânicos não reagidos e resíduos carboníferos produzidos mediante decomposição parcial ou completa dos componentes da biomassa. Usualmente, as propriedades físicas, químicas e mecânicas do biochar dependem de dois fatores: do tipo de biomassa e dos parâmetros operacionais da pirólise (KAN et al., 2016). Para ilustração, a Figura 9 demonstra uma amostra de biochar obtida a partir de uma pirólise lenta de palha de trigo (REGO, 2021).

Figura 9: Amostra de biochar em pirólise lenta da palha de trigo do trabalho de Rego, 2021



Fonte: Rego, 2021

O teor de carbono no sólido varia de 53% a 96% e seu PCS de 20 a 36 MJ/kg (HSU et al., 2015; YE et al., 2015). Sua estrutura superficial permite o uso do sólido para filtração e adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos, especialmente após ativação física e química do biochar (KAN et al., 2016). O biochar possui uma gama de nutrientes importantes para a atividade agrícola, como o nitrogênio, o fósforo, o potássio, o cálcio, o magnésio, dentre outros (KAN et al., 2016). Seu uso como fertilizante de solos auxilia na redução de gases de efeito estufa presentes na atmosfera através do mecanismo de captura de carbono, tornando-se uma opção de produto ambientalmente sustentável (LIU et al., 2016; NGUYEN et al., 2016).

As aplicações do biochar se estendem às cinzas do sólido. De acordo com Foletto et al. (2019), as cinzas derivadas do processo da pirólise podem ser usadas para produção de diversos produtos, como i) carbetos de silício, utilizados como reforços para produção de cerâmicas resistentes e componentes de matrizes metálicas; ii) sílica pura que, na forma de

xerogel, pode ser utilizada para estabilizar a cerveja em seu processo de produção ou como material para fabricação de tijolos refratários para elaboração de fornos siderúrgicos; iii) cimento e concreto, aplicação na qual diminui a resistência do concreto à compressão e aumenta sua durabilidade; dentre outros.

2.5.2 Tipos de pirólise

Usualmente, o processo de pirólise é classificado em três principais tipos: a pirólise lenta, a intermediária e a rápida. Essa segmentação se dá a partir da variação de parâmetros operacionais, como a temperatura, a razão de aquecimento e o tempo de residência. Os diferentes processos são utilizados para a obtenção de porcentagens distintas dos produtos da pirólise e têm suas vantagens e limitações. A Tabela 2 descreve os tipos de pirólise conforme seus parâmetros do processo e a fração dos produtos obtidos.

Tabela 2: Principais tipos de pirólise conforme a variação dos parâmetros operacionais e fração de produtos obtidos mediante diferentes estudos de pirólises de madeira, conforme descrito por Vieira

Parâmetros do Processo	Tipos de Pirólise		
	Lenta	Intermediária	Rápida
Razão de aquecimento (°C/min)	0.1-1	1-10	10-200
Temperatura de reação (°C)	400-500	500-650	850-1250
Tempo de residência do sólido (s)	1500-1800	300-900	1-10
Biochar (%)	20-35	15-25	12-25
Bio-óleo (%)	15-30	40-60	60-75
Gás pirolítico (%)	10-35	20-30	10-20
Referências	Demiral et al. (2006); Tripathi et al. (2016)	Tripathi et al., (2016); Yang et al. (2017)	Bridgwater (2003), Bridgwater (2011); Tripathi et al. (2016)

Fonte: adaptado de Vieira, 2018

Em altos tempos de residência e em temperaturas mais brandas, característicos da pirólise lenta, favorece-se a produção de biochar - o processo é frequentemente utilizado para produção de carvão vegetal. Na pirólise lenta, a biomassa é pirolisada em um intervalo de temperaturas que geralmente variam de 400 a 500 °C, com taxa de aquecimento entre 0,1 e 10 °C/min durante um tempo de residência do sólido (TRS) que se estabelece entre 1500 e 1800 segundos (FEOLA et al., 2016; SHARIFF et al., 2014; BRIDGWATER, 2006). A pirólise lenta também forma produtos líquidos e gasosos, apesar de produzi-los em menor quantidade. A menor taxa de aquecimento e o tempo de residência do sólido mais estendido propiciam condições ao ambiente para que as reações secundárias sejam completadas, formando maior teor de biochar no processo. Além disso, tem-se um maior tempo de permanência do vapor, permitindo que vapores produzidos durante as reações secundárias sejam retirados e que se favoreça a produção do biochar (HODGSON et al., 2016; TRIPATHI et al., 2016).

A pirólise intermediária é normalmente utilizada para equilibrar a quantidade de sólidos e líquidos produzidos. Estando entre as condições operacionais das pirólises lenta e rápida, a pirólise intermediária inibe a formação de alcatrão de alto peso molar e geralmente produz biochar seco, composto adequado para usos agrícolas ou para geração de energia (TRIPATHI et al., 2016). Esse tipo de pirólise normalmente ocorre em temperaturas entre 500 e 650°C, sendo que sua razão de aquecimento varia entre 1°C/min e 10°C/min. O TRS se estabelece no intervalo de 5 a 15 min e, comumente, a pressão de processo se estabelece em 0,1 MPa.

A pirólise rápida, por sua vez, tem uma alta razão de aquecimento, que varia entre 10 e 200°C/s, tendo o menor TRS entre os três tipos apresentados, de 1 a 10 segundos. A alta taxa de aquecimento converte a biomassa para líquido antes de a substância reagir para formar o biochar (TRIPATHI et al., 2016). Segundo Bridgwater (2011), a expressiva taxa de transferência de calor requer que se coloque tamanhos reduzidos das partículas de biomassa na alimentação. Além disso, como boa prática da experiência, o autor recomenda que se remova rapidamente o biochar produzido para minimizar a catálise de reações secundárias. O bio-óleo produzido pela pirólise rápida é altamente corrosivo por causa de seu pH baixo – Sunton Suttiback et al. (2012) e Paenpong et al. (2013) encontraram um valor de 3,1 para o pH do bio-óleo.

2.5.3 Efeitos de parâmetros de operação no processo de pirólise

Nessa seção, serão descritos os impactos teóricos dos parâmetros de operação analisados no trabalho no processo de pirólise.

2.5.3.1 Efeito da temperatura de operação e taxa de aquecimento

A temperatura de operação é vista como a principal variável de processo de pirólise, contribuindo para mudanças na produção do produto uma vez que rege a degradação dos compostos lignocelúsicos. Em um estudo de 12 matérias-primas (lignocelulósicas e outras), Zhao et al. (2013) concluíram que, para uma ampla gama de temperaturas (200-650°C), a temperatura de operação foi o parâmetro determinante para o rendimento do biochar.

Quando a pirólise é realizada a temperaturas e a taxas de aquecimento relativamente altas, há energia suficiente para quebrar rápida e extensivamente as ligações na estrutura lignocelulósica e formar moléculas menores e mais voláteis se comparado aos casos nos quais se emprega temperaturas e taxas de aquecimento reduzidas (DHYANI, 2018; DI BLASI, 2002). Logo, quando a temperatura é alta, resulta-se em uma maior produção de vapores e menores rendimentos de biochar. Caso as altas temperaturas estejam associadas a um curto tempo de residência dos produtos de vapor, permitindo produzir rapidamente e saciar a fase de vapor, resultará em um maior rendimento líquido (mecanismo utilizado pela pirólise rápida) (DHIANY, 2018; DI BLASI, 2002; BRIDGEWATER, 2012). Por outro lado, se o tempo de contato entre vapores de pirólise e produtos sólidos for estendido, as altas temperaturas favorecerão reações secundárias e produzirão produtos com maior teor de gás (DHYANI, 2018). Essas reações secundárias também podem contribuir para o rendimento do biochar, embora as altas temperaturas atuem de forma contrária ao reduzir a quantidade do produto sólido. A composição e estrutura do biochar mudam com a temperatura de operação principalmente devido à perda de voláteis dos componentes lignocelulósicos e rearranjos da estrutura aromática do biochar (REGO, 2021).

Manyà et al. (2007) estudaram a pirólise de resíduos agrícolas (palha de trigo, cascas de amêndoas, pedras de oliva e lixo de uva) em um leito fixo e encontraram uma diminuição na produção de biochar para aumento das taxas de aquecimento (5, 10, 15, 30 °C/min), mas a mudança não foi tão significativa quanto a mudança nos rendimentos de gás e líquido. O mesmo estudo também constatou que, à maior taxa de aquecimento, o efeito dos inorgânicos da biomassa na promoção de reações secundárias foi aumentado. Isso pode estar ligado a um maior atraso térmico dentro das partículas devido à maior taxa de aquecimento.

2.5.3.2 Efeito do tempo de residência do sólido

O TRS empregado na pirólise depende do produto de interesse: para maximizar a produção líquida (pirólise rápida), o TRS precisa ser curto, enquanto para se obter maior teor de sólido no produto (pirólise lenta) sugere-se que o TRS seja estendido. Há um certo valor mínimo de TRS para garantir a carbonização total, mas isso depende de outros parâmetros, como temperatura e taxa de aquecimento, tipo de reator, taxa de alimentação e tamanho de partículas (REGO, 2021). Na pirólise lenta, o TRS pode se estender por horas, dependendo do reator usado (DHIANY, 2018; ANTAL et al., 2003). Além disso, o tempo de residência dos produtos está relacionado ao tempo de contato entre as fases sólida e vapor que, por sua vez, afeta a distribuição do produto por meio das reações secundárias.

O trabalho de Solar et al. (2016) envolveu a pirólise de resíduos de madeira de pinheiro (tamanhos de 0,5-2,0 mm) em um *screw reactor* (taxa de alimentação de 39 g/h). As temperaturas estudadas de pirólise foram relativamente altas, 750 e 900 °C, devido aos requisitos de qualidade do produto de biochar (principalmente, alto teor de carbono fixo), e o TRS foi de 32 ou 64 minutos. A produção de gás pirolítico aumentou com TRS e com a elevação da temperatura, enquanto a produção da fase líquida diminuiu. Isso se justificou com o favorecimento das reações secundárias, que diminuiu o peso molar dos compostos líquidos e elevou a presença de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂) no gás, ao mesmo tempo em que reduziu o dióxido de carbono (CO₂).

2.5.3.3 Efeito do teor de umidade da matéria-prima

Quando uma matéria-prima com teor de umidade relativamente alto é pirolisada, maior quantidade de calor é necessária para a evaporação da água (processo endotérmico), fato que reduz o poder calorífico da amostra. Vários autores observaram que um maior teor de umidade leva a maiores rendimentos de biochar, uma vez que a liberação de matéria volátil leva mais tempo (WESTERHOF, 2007; GRAY, 1985; IBRAHIM, 2012). No entanto, os efeitos parecem depender predominantemente do contato entre vapores e sólidos, conforme revisado por Antal et al. (2003). Caso a pirólise fosse conduzida em um reator selado, que poderia desenvolver pressão a partir dos voláteis evoluídos, o alto teor de umidade das matérias-primas levaria a maiores rendimentos de biochar, relacionados ao aumento da pressão e ao maior contato entre vapores e biochar (MOK et al., 1992; MANYÀ et al., 2012; ANTAL et al., 2003). Em estudos de TGA com cadinhos fechados, os mesmos resultados foram encontrados (ANTAL et al., 2003). A água tem sido considerada um catalisador para reações de formação de biochar durante a pirólise de alta pressão (MOK et al., 1992; VÁRHEGYI et al., 1993). Em reatores de pressão atmosférica ou com cadinhos abertos, porém, o efeito do teor de umidade das matérias-primas parecia não ser significativo (ANTAL et al., 2003).

A partir do estudo da pirólise lenta de Rego (2021), que utilizou da fração orgânica de resíduos de alimentos e de hortas com teores crescentes de umidade (12,7, 22,8, 34,6 e 45,8% em massa), constatou-se que os rendimentos de biochar não foram significativamente afetados pelo teor de umidade, apenas pela temperatura da pirólise. Logo, recomendou-se que o efeito da umidade da matéria-prima seja assunto para mais pesquisas (REGO, 2021).

Caso o teor de umidade da matéria-prima se correlacione com maiores rendimentos de biochar, pode ser útil aumentar artificialmente o teor de umidade, encharcando-se a matéria-prima de água. No entanto, em primeiro lugar, há a questão de uma maior demanda de calor no processo, que envolve custos mais elevados. Em segundo lugar, a imersão na água poderia alterar a estrutura física dos materiais lignocelulósicos (HATAKEYAMA, 1998), o que modificará o comportamento da matéria-prima na pirólise. Além disso, o conteúdo inorgânico da matéria-prima também pode sofrer modificações e pode até mesmo ser removido durante a retirada do excesso de água, o que afetará a composição do produto (REGO, 2021).

2.6 Materiais e métodos

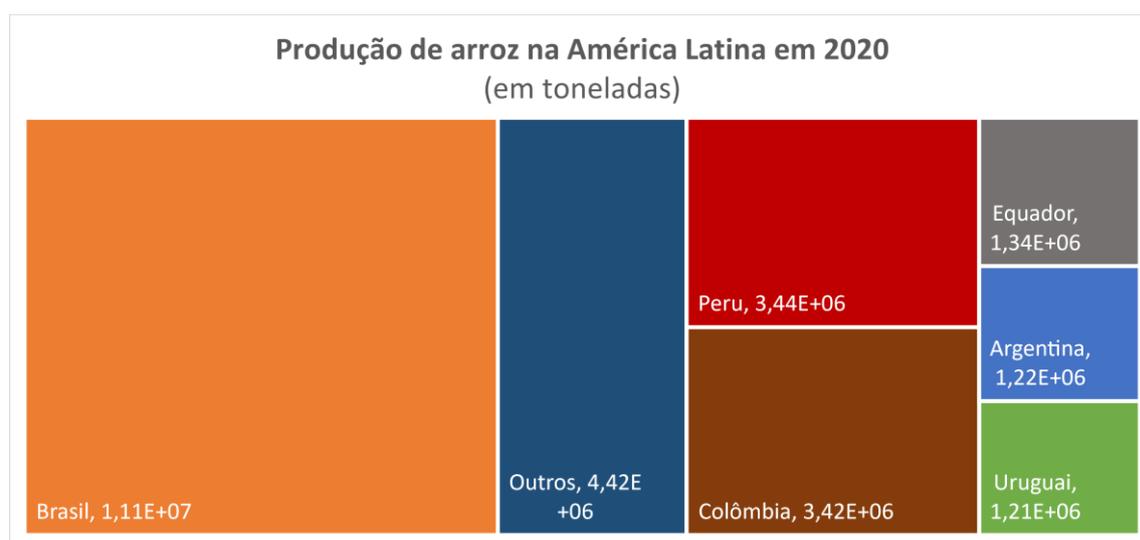
O presente trabalho foi desenvolvido em consequência da pesquisa bibliográfica caracterizada pela análise de estudos e pesquisas que investigam o uso de resíduos da agricultura para a geração de energia através de diferentes tipos de pirólise. Optou-se por direcionar o trabalho de revisão para três culturas em que o estado do Rio Grande do Sul é o maior produtor nacional: o arroz, o trigo e a oliveira. Pode-se inferir, portanto, que o RS é o estado brasileiro que mais gera resíduos desses cultivos. Foram selecionadas obras publicadas nos últimos trinta anos nas quais serão encontradas algumas das seguintes palavras-chave: "casca de arroz", "palha de trigo", "pomar da oliveira", "pirólise", "pirólise rápida", "pirólise intermediária", "pirólise lenta" e "biomassa" em inglês e português. Priorizou-se estudos que demonstram ensaios de diferentes tipos de pirólise que contivessem os resultados e parâmetros analisados por essa revisão. As fontes foram majoritariamente obtidas dos seguintes bancos de dados: Science Direct, ACS Publications, Scientific Electronic Library Online (SCIELO), Google Scholar e Lume UFRGS. Por fim, os conteúdos eleitos foram comparados e os resultados obtidos organizados em tabelas que facilitem a visualização dos valores.

Apresentada a seção de Fundamentação Teórica, passa-se à contextualização sobre os resíduos do arroz, do trigo e da oliveira e detalhamento do processo de pirólise aos resíduos explorados no presente trabalho.

3 Arroz

Segundo informação da *Food and Agriculture Organization* (FAO), o Brasil encabeça a produção de arroz da América Latina, com cerca de 11Mton cultivados em 2020. A exceção do Brasil, os países que mais cultivam o grão são o Peru e a Colômbia, ambos com plantações próximas de 3,5Mton. Para comparação, os Estados Unidos estão atrás do Brasil em termos de produção do grão, com a cultura próxima de 10.3 Mton. A produção dos principais países que cultivam o grão de arroz na América Latina pode ser analisada na Figura 10.

Figura 10: Principais países latino-americanos produtores de arroz em 2020



Fonte: *Food and Agriculture Organization* (FAO)

De acordo com a estimativa de Samuel Souza et al. (2012), especula-se que o resíduo de arroz teve potencial de geração de energia entre 15,4 e 20,6 TWh no ano de 2010 nacionalmente, representando cerca de 3 a 4% da energia elétrica produzida no Brasil. O estudo fez uso dos dados de produção de arroz no Brasil, das estimativas do peso da casca de arroz comparado ao grão inteiro e do poder calorífico do resíduo, determinado experimentalmente e comparado com dados disponíveis na academia. Dentre os resíduos agrícolas, deve-se notar que a casca de arroz é uma das menos utilizadas (OKEH et al., 2014), apesar de haver aproximadamente 134 milhões de toneladas disponíveis anualmente em todo o mundo (QUISPE, 2016). Além disso, 90% são queimados ao ar livre ou descarregados em rios e oceanos (LIM et al., 2012; OKEH et al., 2014; VITALI et al., 2013; ABRIL et al., 2009; GIUSTI, 2009), com os consequentes impactos sobre o meio ambiente.

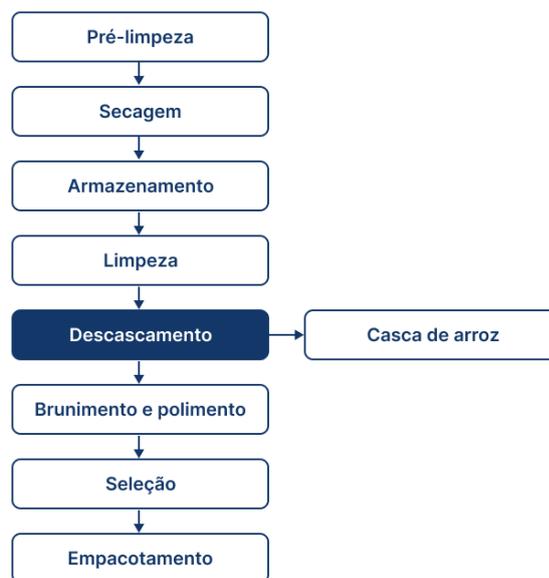
No Rio Grande do Sul, as lavouras de arroz se expandiram, em larga medida, a partir de estratégias que pecuaristas se utilizaram para diversificação de fontes de renda e superação de crises decorrentes da baixa rentabilidade da atividade pecuária. Mediante a agricultura mecanizada e sob forma de arrendamento de terras, a região de maior incidência de plantação do grão se dá nas regiões Central e Campanha (ANDREATTA et al., 2009). A produção de arroz de 2021/2022 no estado correspondeu a 7,71 milhões de toneladas, está presente em uma área colhida de 927,01 mil hectares e seu Valor Bruto Produzido (VBP) é de R\$ 10,66 bilhões, segundo relatório de 2021 da Secretaria da Agricultura, Pecuária e Desenvolvimento Rural do

Rio Grande do Sul. Outrossim, o estado é responsável por 70% da produção nacional segundo a secretaria.

3.1 Contextualização do resíduo de arroz

O arroz é parte do mercado global de grãos secos, que cresce a uma taxa relevante, devido à crescente conscientização de seus benefícios à saúde (COÊLHO, 2021). O consumo de arroz aparente médio no mundo é de 54 kg por pessoa por ano – no Brasil, o número também é de destaque, sendo de 32 kg por pessoa ao ano (USDA, 2020). Para que o grão seja consumido, é necessário que esse passe pelas etapas de beneficiamento, descritas pelo fluxograma disposto na Figura 11.

Figura 11: Fluxograma do beneficiamento do arroz

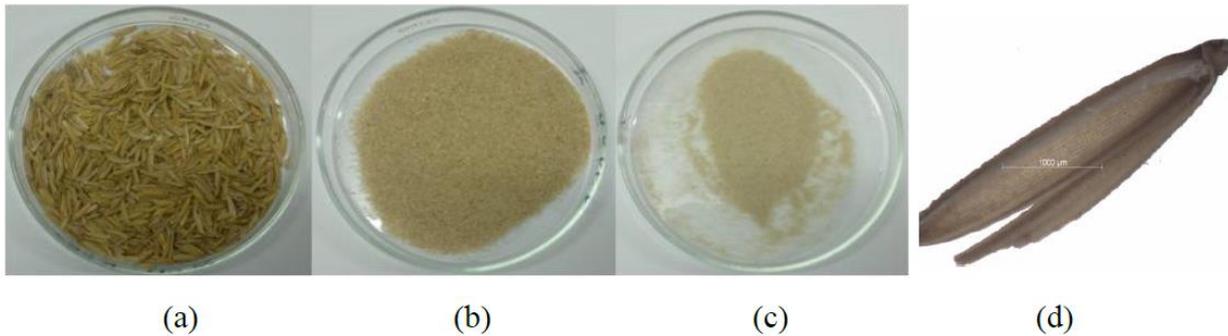


Fonte: adaptado de Fontoura, 2015

Nas etapas de beneficiamento, são gerados resíduos, dos quais se destacam a casca do arroz, o farelo e a quirera, que são os grãos quebrados (LORENZETT et al., 2012). No processo de descascamento, a casca de arroz é removida, e o produto restante, conhecido como arroz integral, inclui farelo, gérmen e grão. Por sua vez, o arroz integral é separado em farelo e grão de arroz, esse último denominado de arroz branco, no processo de polimento. Esse processo comercial leva a produtos com frações de baixo valor, como a casca, o farelo e o gérmen (FERNANDES, 2022).

Enquanto o farelo e a quirera são destinadas para ração alimentar e pesam respectivamente 9% e 5% do peso total do grão de arroz, a casca de arroz, que corresponde a 20% do peso total do arroz beneficiado (LORENZETT et al., 2012) e que pode chegar, em alguns casos, até 30% desse peso (SILVA & SILVA, 2016), é normalmente direcionada ao processamento termoquímico. A casca do arroz pode ser visualizada em diferentes tamanhos na Figura 12 – respectivamente, *in natura* (a), 69 μ m (b), 231 μ m (c) e vista microscópica (d).

Figura 12: Amostras da casca de arroz em diferentes tamanhos, do estudo conduzido por Vieira, 2018



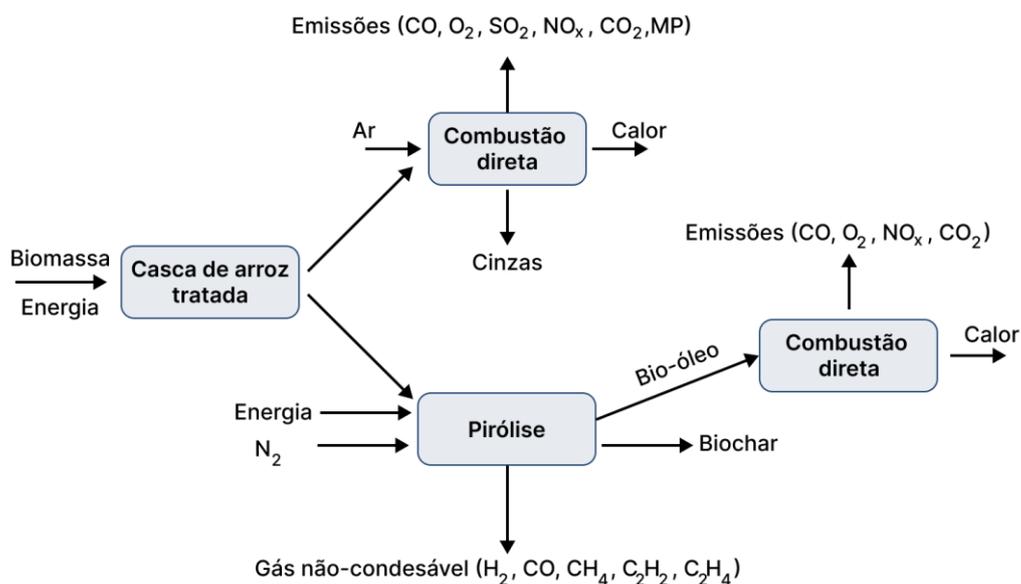
Fonte: Vieira, 2018

Quando eliminada na natureza, a casca de arroz pode causar desequilíbrios ambientais dada sua lenta absorção na natureza. A casca toma cerca de cinco anos para ser degradada (MAYER et al., 2006), causando um impacto ambiental e visual nas regiões em que é disposta. Segundo Foletto et al. (2005), a geração da casca de arroz alcança cerca de 80 milhões de toneladas por ano em nível mundial.

3.2 Pirólises de casca de arroz e suas aplicações

As tecnologias mais estudadas para obter energia da casca de arroz são a combustão direta e a pirólise. Essas tecnologias consomem diferentes recursos, como energia, gás nitrogênio e casca de arroz, como mostra a Figura 13. Quispe et al. sugerem que, para ambas as tecnologias, faz-se necessário o tratamento da casca de arroz para compactá-la ou secá-la antes de passar pelo processo em si.

Figura 13: Fluxograma de combustão direta e de pirólise da casca do arroz



Fonte: adaptado de Quispe et al., 2016

Processos de combustão direta e de pirólise usam casca de arroz para obter energia, mas também emitem poluentes que precisam ser identificados. As emissões diretas de combustão são material particulado (MP), óxidos de nitrogênio (NO, NO₂, N₂O) e óxidos de enxofre (SO_x). Gases ácidos, como o HCl (condensado em fração de cinzas finas ou fase de gás), também podem ser emitidos (DEMIRBAS, 2005). Por outro lado, se a combustão for realizada em baixa temperatura com uma mistura insuficiente de combustível e ar de combustão, e um tempo de residência muito curto dos gases combustíveis na zona de combustão, serão emitidos os seguintes contaminantes: monóxido de carbono (CO), hexacloretano (HC), piche, policíclico aromático, metano (CH₄) e partículas de biochar (DEMIRBAS, 2005; KHAN et al., 2009).

Diversos autores vêm pesquisando sobre o impacto da variação de parâmetros no processo de pirólise da casca de arroz, os quais estão descritos na Tabela 3. Conforme as variáveis dispostas na literatura, avaliou-se os parâmetros que influenciam no PCS do principal produto da pirólise do arroz – variável que se quer analisar para, a partir do indicador, inferir-se o potencial de geração de energia do resíduo. Essas são a razão de aquecimento, a temperatura de reação, o TRS e a umidade.

Tabela 3: Parâmetros de processo entre tipos de pirólise da casca de arroz

Tipo de Pirólise	Referências	Parâmetros do processo			
		Razão de aquecimento (°C/min)	Temperatura de reação (°C)	Tempo de residência do sólido (s)	Umidade da casca de arroz (%)
Pirólise Rápida	Fleig, 2020	10	500	1	8,40%
	Fleig, 2020	10	750	1	8,40%
	Zheng et al., 2007	7	420	2-3	7,70%
	Zheng et al., 2007	7	465	2-3	7,70%
	Zheng et al., 2007	7	540	2-3	7,70%
Pirólise Intermediária	Abu Bakar, 2013	25	450	1800	9,46%
	Abu Bakar, 2013	25	450	1800	8,55%
	Abu Bakar, 2013	25	450	1800	1,88%
Pirólise Lenta	Vieira, 2018	5	300	3600	8,50%
	Vieira, 2018	5	400	5400	8,50%
	Vieira, 2018	5	500	7200	8,50%
	Vieira, 2018	10	300	7200	8,50%
	Vieira, 2018	10	400	3600	8,50%
	Vieira, 2018	10	500	5400	8,50%
	Vieira, 2018	20	300	5400	8,50%
	Vieira, 2018	20	400	7200	8,50%
	Vieira, 2018	20	500	3600	8,50%

Fonte: autoria própria

A Tabela 4 consiste dos resultados encontrados pelos autores. Foram considerados o rendimento dos produtos da pirólise (biochar, bio-óleo e gás pirolítico) e o PCS do produto de maior rendimento dos processos conduzidos.

Tabela 4: Rendimentos dos produtos e PCS do produto de maior rendimento entre os tipos de pirólise da casca do arroz

Tipo de Pirólise	Referências	Rendimento médio (% em massa)			PCS (MJ/kg) ¹
		Biochar	Bio-óleo	Gás pirolítico	
Pirólise Rápida	Fleig, 2020	30,50%	43,60%	25,90%	13,90
	Fleig, 2020	26,20%	26,10%	47,70%	28,10
	Zheng et al., 2007	35,00%	53,00%	12,00%	19,26 ²
	Zheng et al., 2007	29,00%	56,00%	15,00%	-
	Zheng et al., 2007	18,00%	49,00%	33,00%	-
Pirólise Intermediária	Abu Bakar, 2013	39,38%	42,17%	18,45%	24,93
	Abu Bakar, 2013	40,49%	37,08%	22,43%	-
	Abu Bakar, 2013	41,92%	39,61%	18,47%	28,71
Pirólise Lenta	Vieira, 2018	35,86% ³	28,70%	3,39%	19,60
	Vieira, 2018	33,73% ³	32,14%	25,48%	21,00
	Vieira, 2018	35,14% ³	36,82%	24,32%	22,00
	Vieira, 2018	34,96% ³	15,82%	13,14%	18,30
	Vieira, 2018	37,51% ³	39,84%	9,81%	21,50
	Vieira, 2018	34,74% ³	38,20%	21,05%	23,40
	Vieira, 2018	37,71% ³	6,03%	23,03%	17,60
	Vieira, 2018	36,16% ³	34,94%	20,14%	21,10
	Vieira, 2018	34,86% ³	39,80%	21,39%	22,60

1. PCS foi considerado para o produto de maior rendimento dentre os três mencionados.

2. Quando disponível apenas o valor de PCI, fez-se cálculos usando a fórmula 1.

3. Desconsiderou-se a porcentagem de voláteis do biochar para realização da presente análise.

Fonte: autoria própria

O cálculo de PCS considerando o valor de PCI, o teor de hidrogênio e a umidade do grau está apresentada na equação 1.

$$PCS = PCI + 5,72(9H + U) \quad (1)$$

em que PCS é poder calorífico superior (MJ/kg); H é o teor de hidrogênio (%) e U é a umidade (%). (Paula et al., 2011)

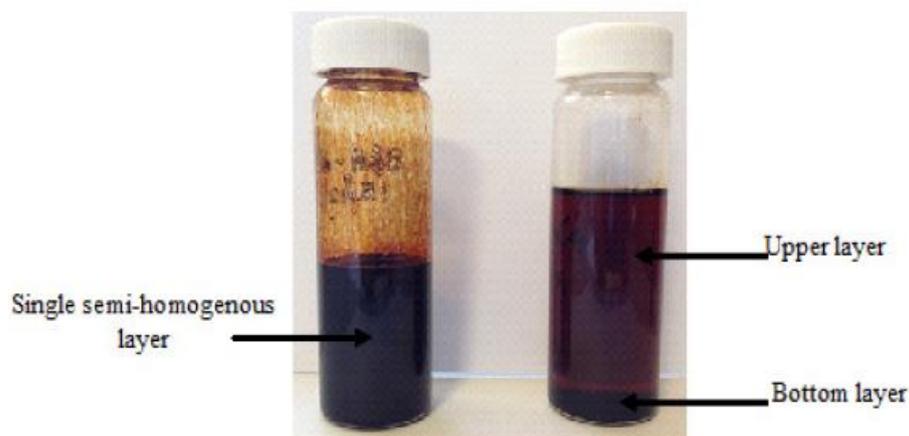
Um dos objetivos da análise de Fleig (2020) foi determinar a diferença dos rendimentos dos produtos da pirólise rápida a partir da variação da temperatura de reação. Viu-se que, ao

aumentar a temperatura de 500 para 750°C, o PCS aumentou em 202%, enquanto a fração dos gases obtidos também aumentou. Segundo a autora, de uma maneira geral, vê-se que a elevação da temperatura de processamento da pirólise gera efeitos positivos ao rendimento do bio-óleo.

Zheng et al. (2007) obtiveram uma conclusão similar ao da autora citada anteriormente, mas tinham outro objetivo em seu estudo. Os autores queriam obter a temperatura de operação ótima para a obtenção do bio-óleo e a entenderam como de 465°C, à qual obtiveram um rendimento de bio-óleo de 56% em massa. Segundo o estudo, o rendimento do bio-óleo aumenta e posteriormente diminui em função da temperatura.

Abu Bakar (2013), por sua vez, realizou uma série de pirólises intermediárias variando a umidade do grão de arroz do tipo Brunei. O autor encontrou conclusões similares a outras disponíveis na literatura; à medida que o grão de arroz seca, o poder calorífico dos seus resíduos aumenta. O estudo apresentou valores de PCS de 24,93 MJ/kg para o grão de umidade 9,46% e de 28,71 MJ/kg para o grão de umidade 1,88%. Portanto, a fase orgânica terá maior presença naquela amostra que é originada a partir do grão mais seco, como se pode ver na diferença de textura do bio-óleo advindo do grão mais úmido e do grão mais seco analisados na Figura 14.

Figura 14: Bio-óleos da casca do arroz - o frasco da esquerda é oriundo da matéria-prima seca e o da direita, da matéria-prima úmida - segundo a pirólise intermediária conduzida por Abu Bakar, 2013



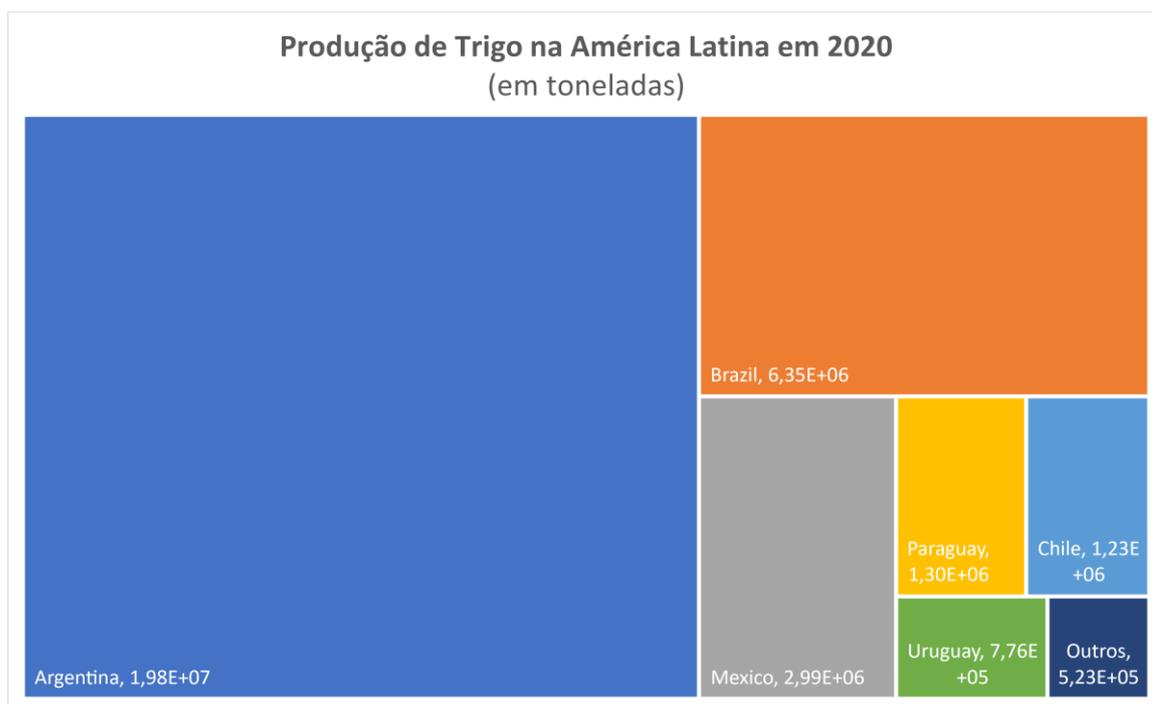
Fonte: Abu Bakar, 2013

Por último, a partir de uma série de experimentos com pirólise lenta, Vieira (2018) decidiu variar a razão de aquecimento, a temperatura de reação e o tempo de residência visando à obtenção de um maior rendimento de biochar. O autor encontrou que para a maior razão de aquecimento (20°C/min), para as menores temperaturas testadas (300°C) e para o tempo intermediário de residência no intervalo analisado (5400 s) se obtém um maior rendimento de biochar, de 37,71% em massa. Já o melhor PCS encontrado, de 23,40 M/kg, foi obtido com a razão de aquecimento intermediária (10°C/min), para a maior temperatura da série de experimentos (500°C) e para o tempo de residência intermediário (5400 s).

4 Trigo

A distribuição da produção de trigo na América Latina em 2020 está retratada na Figura 15, conforme dados da FAO. Na região se produziu cerca de 33Mton e os principais produtores foram a Argentina, o Brasil, o México e o Paraguai. Para efeitos de comparação, os Estados Unidos e o Canadá são os mais importantes produtores de trigo nas Américas, com 49,69 Mton e 35,18 Mton cultivados em 2020, respectivamente.

Figura 15: Principais países latino-americanos produtores de trigo em 2020



Fonte: *Food and Agriculture Organization (FAO)*

O setor moageiro de trigo é relativamente antigo no Brasil. Ainda que o primeiro moinho a vapor tenha iniciado suas atividades em 1819, por Antônio Gustavo Bijuderg, o abastecimento da farinha de trigo nos grandes centros urbanos era proveniente da Inglaterra, do Uruguai e da Argentina. A industrialização do trigo no Brasil efetivamente começou no final do século XIX, quando foi implantado o primeiro moinho industrial, o Moinho Inglês. No dia 25 de agosto de 1887, foi assinada pela princesa Isabel a autorização para o funcionamento do Moinho Fluminense, no Rio de Janeiro (CAFÉ et al., 2003).

Quando Getúlio Vargas era governador do Rio Grande do Sul, no final da década de 1920, foi iniciada uma reação em defesa da produção nacional do trigo, com o próprio Getúlio Vargas contratando técnicos e dando apoio aos moinhos de pequeno porte que surgiam nas regiões que produziam trigo. A partir da década de 1930, já com Getúlio Vargas na Presidência da República e com o desenvolvimento industrial e o crescimento dos centros urbanos, o consumo de trigo cresceu, impulsionando a instalação de moinhos nos estados produtores de trigo (CAFÉ et al., 2003).

A partir de 1970, identificam-se três períodos distintos na produção de trigo no Brasil, sendo os dois primeiros caracterizados pela intervenção estatal, com políticas de preços

mínimos, garantia de compra de toda a produção e distribuição da produção através de cotas aos moinhos. A primeira fase corresponde ao período de 1970 a 1984, quando a produção atingiu 2 milhões de toneladas/ano. A segunda fase, de 1985 a 1989, caracterizou-se pelo aumento da área cultivada e da produção, chegando bem próximo à auto-suficiência, quando a produção do trigo foi superior a 6 milhões de toneladas/ano. O terceiro teve início na década de 90, com o fim do controle estatal e a queda das barreiras tarifárias, que provocaram a redução da produção e a reestruturação da indústria (CAFÉ et al., 2003).

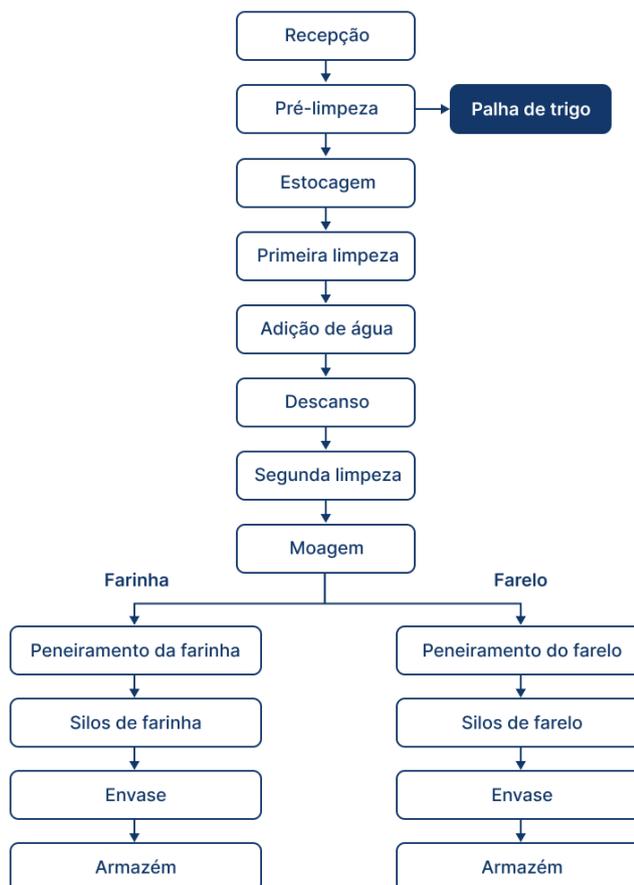
No Rio Grande do Sul, a ocupação sistemática dos povos alemão e italiano a partir do século XIX provocou um drástico impacto na intensificação da atividade agropecuária. Incentivada pelo governo, a ocupação das terras nas áreas norte e nordeste propiciou também uma nova dinâmica de plantações para a realidade agrária do estado, pautada na diversificação produtiva e na produção familiar. Em consoante ao novo método de plantação e ao cenário de longa distância das charqueadas e do principal porto de exportação, localizado em Montevideú, criaram-se as condições para a disseminação da plantação de trigo (ANDREATTA et al., 2009).

O cultivo de trigo no Rio Grande do Sul na safra 2022 deve contar com produção recorde. Conforme estimativa feita pela Emater-RS, a colheita será de 4 milhões de toneladas de trigo no ano, enquanto o IBGE avalia uma safra de 4,57 milhões de toneladas. Em 2021, o estado contou com uma produção de 3,54 milhões de toneladas. Estando presente em 372 municípios gaúchos, a produção no estado representa 45% do cultivo nacional (SEAD-PR, 2021).

4.1 Contextualização do resíduo de trigo

O trigo, gramínea do gênero *Triticum*, é um dos cereais mais cultivados no mundo. Atualmente, há cerca de 30 tipos de trigo, dos quais metade se cultiva e o restante cresce de forma silvestre (ABITRIGO, 2012). O principal produto resultante do beneficiamento do trigo é a farinha, produto obtido pela moagem do grão *Triticum aestivum*, grão oriundo do endosperma do trigo limpo e sadio (COSTA et al., 2008). O fluxograma do processo de beneficiamento do trigo está apresentado na Figura 16.

Figura 16: Fluxograma de beneficiamento do trigo



Fonte: adaptado de Vendruscolo, 2017

Um dos resíduos gerados no processo de fabricação da farinha de trigo é o farelo, que se caracteriza por ser a camada externa do grão de trigo e é composto por carboidratos, cinzas, proteínas, água, sais minerais e impurezas vegetais (ALVES, 2013). O farelo é classificado em semitin e gérmen de trigo. O semitin é utilizado como alimentação animal nas rações balanceadas devido ao seu alto teor de fibra. Por outro lado, o gérmen de trigo é aplicado na alimentação humana, principalmente em produtos dietéticos ou em produtos integrais (STELA, 1998). A casca, por sua vez, corresponde a 14,5% do peso do grão e é um resíduo obtido do processo de produção da farinha de trigo (ALVES, 2013). A farinha de trigo é constantemente usada na indústria de alimentos e tem considerável importância no aspecto nutricional da alimentação humana (ALVES, 2013).

A palha de trigo se inclui no grupo de resíduos, sendo um resíduo relevante para o mercado de biomassa. Conforme Koopmans e Koppejan (1997), a proporção entre tonelada de biomassa de trigo e tonelada de trigo produzida é de 1,76 – considerando a umidade de 15%, a razão torna-se 1,50. Apesar de seu potencial energético, especialmente nos países em desenvolvimento, como na Índia, a palha é deixada no campo para ser integrada no solo ou é queimada a céu aberto, tendo como motivação o primeiro ato a economia de tempo (BAKKER et al., 2013) e, ao segundo, a reintegração do carbono e dos nutrientes ao solo (REGO, 2021).

A queima a céu aberto é um problema grave devido à poluição atmosférica associada (AMIT et al., 2014).

Como exemplo de aplicação do resíduo, o setor pecuário é o principal usuário de palha de trigo no Reino Unido, utilizando-o em roupas de cama animal e em rações (COPELAND, 2008). Outros mercados para palha de trigo são o uso como substrato na produção de cogumelos e como combustível para geração de calor e energia (COPELAND, 2008). A palha de trigo é vista como uma importante matéria-prima para o mercado europeu de bioetanol (BAKKER et al., 2013). O resíduo pode ser visto na Figura 17 na forma de *pellets*.

Figura 17: Amostra de palha de trigo na forma de pellets do estudo realizado por Rego, 2021



Fonte: Rego, 2021

4.2 Pirólises de palha de trigo e suas aplicações

A proporção de nitrogênio na palha de trigo é, em geral, relativamente baixa em comparação com outras biomassas, consistindo em uma vantagem para os processos de conversão térmica devido à menor produção de óxidos de nitrogênio (NO_x). Por outro lado, o teor inorgânico da biomassa herbácea, como o canudo de trigo, é geralmente maior do que na biomassa amadeirada. Entre os conteúdos inorgânicos da palha de trigo, os compostos com potássio e sílica geralmente estão em maior proporção, como também o cálcio, o fósforo, o cloro e outros elementos inorgânicos (ZHU et al., 2018; JENSEN et al., 1998; WANG et al., 2012). O teor relativamente baixo de enxofre leva a uma liberação reduzida de compostos nocivos de enxofre, o que é um aspecto positivo. Entretanto, uma maior proporção de inorgânicos pode ser prejudicial devido à suscetibilidade à corrosão (BAKKER, 2013).

Frequentemente, encontram-se estudos de pirólise na literatura com a palha de trigo no formato de *pellets*. Ainda assim, estudos relatam que o tamanho da partícula em pirólise lenta não encontrou nenhum efeito significativo ao usar *pellets* de palha de trigo relativamente pequenas (5 ou 10 mm de comprimento, 5 mm de diâmetro externo) ou palha de trigo cortada, em maior tamanho (MANYÀ et al., 2007). Demirbas et al. (2004), por outro lado, concluiu que para cascas de oliva, espigas de milho e resíduos de chá pirolisados em um leito

fixo cilíndrico a diferentes temperaturas (177-977 °C), os rendimentos de biochar aumentaram com o tamanho das partículas (variando de <0,5 a >2,2 mm). Já Mani et al. (2010) relataram aumento da produção de biochar quando o tamanho da partícula da palha de trigo foi aumentado de 0,250 para 0,475 mm, mas não houve aumento adicional quando foi aumentado para 1,350 mm. Ao mesmo tempo, Wang et al. sugeriram que o uso de um pequeno tamanho de partícula não é adequado quando se quer obter altos rendimentos de biochar (WANG et al, 2013). O fenômeno se explica da seguinte forma: uma vez que se aumente o tamanho da partícula, há uma maior diferença de temperatura entre o lado de dentro e o lado de fora da amostra durante seu aquecimento. Logo, quanto maior o gradiente de temperatura, maior o tempo necessário para carbonizar a partícula inteira, resultando em maiores rendimentos sólidos (biochar) e reduzindo o volume de compostos voláteis (REGO, 2021).

Dentre os estudos de pirólise de palha de trigo disponíveis na literatura, procurou-se coletar as pesquisas dos autores que melhor atendessem aos parâmetros e resultados requisitados para realizar a análise proposta pela presente revisão. Na Tabela 5, são demonstrados os parâmetros de processo que os autores variaram conforme suas experiências – a razão de aquecimento, a temperatura de reação, o TRS e a umidade da palha de trigo. As células marcadas com hífen correspondem a dados não disponíveis nas pesquisas encontradas.

Tabela 5: Parâmetros de processo entre tipos de pirólise da palha de trigo

Tipo de Pirólise	Referências	Parâmetros do processo			
		Razão de aquecimento (°C/min)	Temperatura de reação (°C)	Tempo de residência do sólido (s)	Umidade da palha de trigo (%)
Pirólise Rápida	Azargohar et al., 2013	-	400	900 ¹	6,30%
	Azargohar et al., 2013	-	475	900 ¹	6,30%
	Azargohar et al., 2013	-	550	900 ¹	6,30%
	Fu et al., 2018	-	400	-	-
	Fu et al., 2018	-	450	-	-
	Fu et al., 2018	-	500	-	-
	Fu et al., 2018	-	550	-	-
	Fu et al., 2018	-	600	-	-
	Fu et al., 2018	-	650	-	-
	Fu et al., 2018	-	700	-	-
Pirólise Intermediária	Bieniek et al., 2021	-	400	150	7,53%
	Bieniek et al., 2021	-	500	150	7,53%
	Bieniek et al., 2021	-	600	150	7,53%
Pirólise Lenta	Rego, 2021	5-10	400	180	4,80%
	Rego, 2021	5-10	400	360	4,80%
	Rego, 2021	5-10	400	600	4,80%
	Rego, 2021	5-10	500	180	4,80%
	Rego, 2021	5-10	500	360	4,80%
	Rego, 2021	5-10	500	600	4,80%
	Rego, 2021	5-10	600	180	4,80%
	Rego, 2021	5-10	600	360	4,80%
	Rego, 2021	5-10	600	600	4,80%

1. Diferentemente dos outros experimentos analisados, realizados em escala laboratorial, o estudo de Fu et al. (2018) foi conduzido em uma unidade móvel que abarca um sistema de pirólise com capacidade de 1 tonelada/dia – logo, é esperado que seu TRS seja maior do que teoricamente previsto para pirólise rápida. Fonte: autoria própria

Na Tabela 6, dispõem-se os rendimentos médios obtidos pelos autores a cada produto da pirólise e o poder calorífico do produto de maior rendimento alcançado pelos estudos.

Tabela 6: Rendimentos dos produtos e PCS do produto de maior rendimento entre os tipos de pirólise da palha de trigo

Tipo de Pirólise	Referências	Rendimento médio (% em massa)			PCS (MJ/kg) ¹
		Biochar	Bio-óleo	Gás pirolítico	
Pirólise Rápida	Azargohar et al., 2013	-	-	-	21,90
	Azargohar et al., 2013	-	-	-	25,20
	Azargohar et al., 2013	-	-	-	25,80
	Fu et al., 2018	38,65%	39,20%	22,15%	-
	Fu et al., 2018	33,50%	44,00%	22,50%	-
	Fu et al., 2018	28,30%	47,60%	24,10%	-
	Fu et al., 2018	27,50%	45,25%	27,25%	-
	Fu et al., 2018	26,00%	41,00%	33,00%	-
	Fu et al., 2018	25,00%	36,25%	38,75%	-
Pirólise Intermediária	Bieniek et al., 2021	35,40%	38,50%	26,10%	24,40
	Bieniek et al., 2021	30,00%	35,10%	34,90%	27,78
	Bieniek et al., 2021	25,00%	29,40%	45,60%	-
Pirólise Lenta	Rego, 2021 ²	34,60%	46,00%	17,30%	26,90
	Rego, 2021 ²	35,50%	46,10%	16,10%	25,70
	Rego, 2021 ²	35,10%	42,90%	19,80%	26,60
	Rego, 2021 ²	28,20%	49,50%	17,30%	27,50
	Rego, 2021 ²	29,50%	47,00%	22,40%	26,90
	Rego, 2021 ²	30,80%	43,90%	24,20%	27,10
	Rego, 2021 ²	26,40%	46,80%	24,20%	28,10
	Rego, 2021 ²	26,80%	41,10%	34,90%	27,30
	Rego, 2021 ²	26,70%	39,30%	36,50%	28,00

1. PCS foi considerado para o produto de maior rendimento dentre os três mencionados, à base seca.

2. As perdas encontradas pelo autor não foram consideradas para os resultados de rendimento.

Azargohar et al. (2013) encontrou que, para os biochars produzidos a partir de palha de trigo em pirólise rápida, o PCS aumentou em conjunto de um aumento na temperatura de reação— a mesma equivalência foi notada para o PCI. O valor mais alto de PCS que os autores atingiram via pirólise rápida foi de 25,80 MJ/kg para o bio-óleo, obtido em base seca. Além

disso, verificou-se que o teor das cinzas de biochars era maior em temperaturas de operação elevadas. Segundo os autores, a avaliação dos produtos de pirólise mostrou que a unidade de pirólise móvel pode operar para uma ampla gama de biomassa não alimentícia e seus produtos têm grande potencial para aplicações de combustível ou agrícola. Ademais, eles são próprios para conversão em biocombustíveis, em biofertilizantes e em bioquímicos.

Conforme o obtido pelo estudo de Fu et al. (2018) em pirólise rápida, a produção do bio-óleo foi elevada em 21,4% em massa ao se elevar a temperatura de 400 para 500 °C e a maior produção de bio-óleo, de 47,6% em massa, foi obtida a 500 °C, com os respectivos rendimentos de biochar e de gás sendo 28,30% e 24,10% em massa. Os autores consideram que os resultados obtidos forneceram informações valiosas sobre os fundamentos da pirólise de biomassa no reator DCRC, utilizado na série de experimentos.

Para o estudo de pirólise intermediária conduzido por Bieniek et al. (2021) os resultados mostraram também que a temperatura mais alta promoveu uma maior quantidade de gases não-condensados, enquanto a fração de biochar estava diminuindo. Na interpretação dos autores, a fração líquida diminuiu à medida que a temperatura aumentava porque as reações secundárias começaram a dominar em temperaturas mais altas. O rendimento máximo do bio-óleo, de 38,5% em massa, pôde ser obtido a 400°C e o maior PCS aferido foi de 27,78 MJ/kg para o bio-óleo a 500°C. Outra análise conduzida pelos autores foi a relação entre quantidade de oxigênio e carbono presentes no biochar; quanto menor o volume de oxigênio no biochar em relação à quantidade de carbono, maior é seu PCS e, nesse caso, tem-se um combustível de maior qualidade. Para efeitos de comparação, o estudo relacionou o biochar da palha de trigo com o da casca de pinheiro e se constatou que o biochar da casca de pinheiro obtido a 600 °C tinha melhor qualidade, comprovado pelas menores relações de O/C.

Em seu estudo sobre pirólise lenta Rego (2021) constatou que, com o aumento da temperatura da pirólise, o rendimento da fase sólida obtida diminuiu (de 35,10% para 26,70% em massa), enquanto o rendimento do produto gasoso aumentou (17,80% para 31,90%), considerando os mesmos TRS. A uma temperatura de 600 °C, os rendimentos do gás superaram os rendimentos do produto sólido - exceto para os experimentos com TRS de 3 minutos. O autor indica que, provavelmente, o baixo teor de sólidos encontrado foi devido a proporções pequenas de cinzas e de lignina e à alta quantidade de materiais voláteis – a causa foi confirmada por Yu et al. (2016) em seu estudo sobre a pirólise da casca de arroz e da espiga de milho. Yu et al. (2016) mostrou também que o rendimento do produto orgânico a partir do bio-óleo apresentou um valor máximo quando se obteve o líquido em 46,80% em massa, a uma temperatura de 500 °C; esse máximo rendimento de líquido do produto a 500 °C de pirólise de biomassa já foi encontrado na literatura (BRIDGWATER et al., 2012).

Para o estudo de Rego, 2021, em termos das frações aquosas e orgânicas do líquido da pirólise, a fase aquosa do bio-óleo reduziu com a temperatura (39,30% a 33,10% em massa), enquanto a fase orgânica aumentou (5,70% a 9,30% em massa). Essa tendência pode estar associada à maior decomposição da lignina para temperaturas mais altas, uma vez que sua degradação térmica ocorre em um intervalo de temperatura mais amplo e até temperaturas mais altas em comparação com celulose e hemicelulose (YANG et al., 2007).

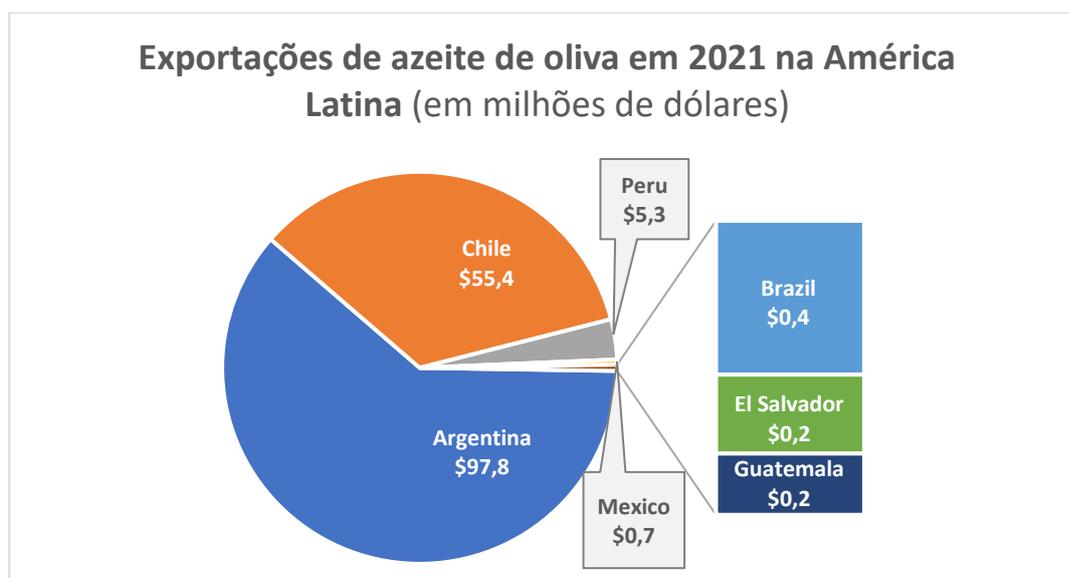
Para Rego (2021), ao contrário da temperatura da pirólise, o efeito do TRS sobre os rendimentos do biochar foi muito menor. Outros autores já haviam mencionado que o TRS

teria uma menor influência na distribuição do produto, sendo frequentemente dominado por outros fatores como temperatura de operação e taxa de aquecimento (TRIPATHI et al., 2016). O pequeno impacto do TRS sobre os rendimentos do biochar pode ser um indicador de que a carbonização é concluída no TRS mais curto de 3 minutos. Puy et al. (2011) relataram um mínimo de 2 minutos para devolatilização completa de lascas de madeira de pinheiro a 500 °C em um *screw reactor*. Para concluir, o autor recomenda que os produtos líquidos e gasosos, vistos como co-produtos no estudo, sejam utilizados como combustíveis devido à presença de proporções consideráveis de compostos com valor de aquecimento significativo.

5 Oliveira

A distribuição das exportações de azeite de oliva em 2021 entre os principais produtores da América Latina está ilustrada na Figura 18. Apesar de o cultivo de oliveiras no Brasil ainda ser incipiente, tendo sido largamente fomentado apenas na última década (NOGUEIRA, 2021), pode-se inferir que há oportunidade para que o Brasil se estenda nesse mercado, haja vista a tradição da agricultura brasileira frente a outros países latino-americanos.

Figura 18: Exportações de azeite de oliva em 2021 na América Latina



Fonte: Tridge, 2022

A origem da oliveira não é consenso, mas há indícios do seu cultivo na região do Mediterrâneo desde 10.000 a.C. e a popularidade de seus produtos corroborou para a disseminação da planta pelo mundo (SANTOS, 2002). Os primeiros exemplares de oliveira chegaram ao Brasil com função paisagística, no início do século XIX, e seu cultivo tornou-se alternativa para suprir parte da demanda interna por azeite de oliva, com destaque para três estados produtores: São Paulo, Minas Gerais e Rio Grande do Sul (GOMES, 2018). Pioneiro na olivicultura no Brasil, o governo do Rio Grande do Sul criou, em meados do século XX, incentivos para implantação de oliveiras por todo estado e fundou o Serviço Oleícola, que fomentava a disseminação do cultivo e produção pelo território. Entretanto, o cultivo da época não estava respaldado em conhecimentos técnicos e as promessas de uma cultura promissora se esvaíram (GOMES, 2018).

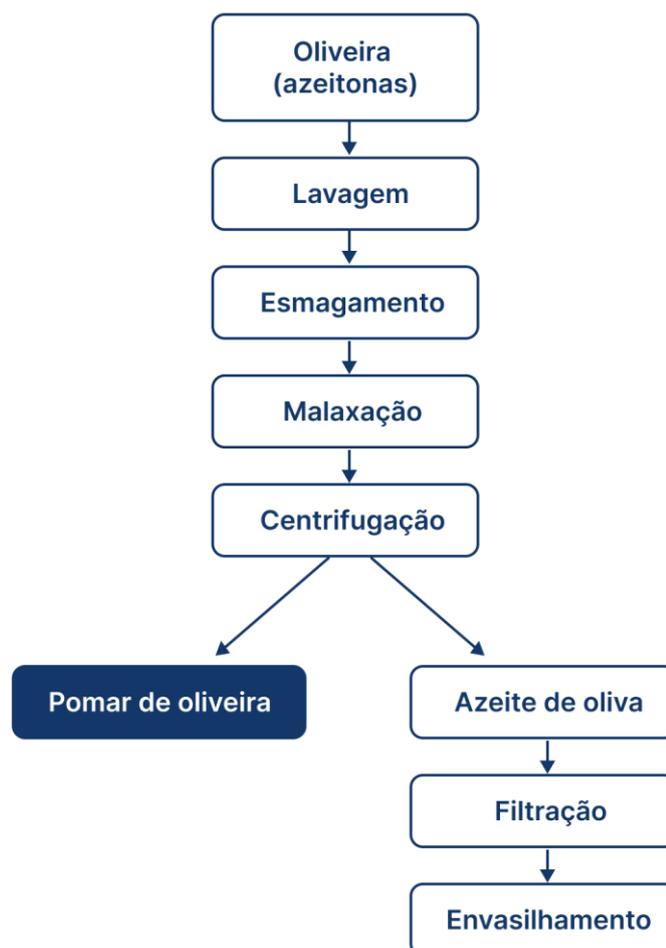
No início dos anos 2000, o cultivo de oliveira reapareceu nos fóruns de fruticultura. Alguns produtores de Caçapava do Sul receberam investimentos para retomar a olivicultura no estado; no entanto, encontraram dificuldades para adaptar mudas de origem europeia à geografia da região. A contar deste episódio, a EMBRAPA e a Emater iniciaram estudos voltados à adaptação e à implantação de olivais no clima do Rio Grande do Sul, disseminando conhecimento e capacitando produtores (JOÃO, 2022). Atualmente, a plantação de oliveiras já resultou em 40 marcas de azeite extravirgem gaúchas premiadas internacionalmente, em países como Itália, Grécia e Israel (JORNAL DO COMÉRCIO, 2021). A “Rota das Oliveiras”, destino turístico envolvido pelo cultivo da planta, já está instituída como lei para fomento

turístico no estado e engloba 38 municípios da região da Campanha e da Fronteira Oeste gaúcha, como Caçapava do Sul, Bagé e Santa do Livramento (BUBLITZ, 2022). No estado, as oliveiras tiveram uma área total de 5,98 hectares, produzindo em torno de 4 mil toneladas em 2021. Em 2021/2022, foram produzidos 448,5 mil litros de azeite (SEAD-PR, 2021), tornando o Rio Grande do Sul o maior produtor do país.

5.1 Contextualização do resíduo de oliveira

Um dos principais produtos obtidos da oliveira é o azeite de oliva. Conforme a *Observatory Economic Complex* (OEC) o Brasil importou US\$ 425 milhões de azeite de oliva puro em 2020, tornando-se o 5º maior importador de azeite de oliva puro do mundo. No mesmo ano, o azeite foi o 84º produto mais importado do Brasil. O Brasil importa azeite puro majoritariamente dos seguintes países: Portugal (US\$ 287 milhões), Espanha (US\$ 63,9 milhões), Argentina (US\$ 24,2 milhões), Chile (US\$ 22,2 milhões) e Itália (US\$ 18,5 milhões). O beneficiamento do azeite de oliva é ilustrado na Figura 19.

Figura 19: Fluxograma do beneficiamento das oliveiras como azeite de oliva



Fonte: adaptado de Aydar, 2018

O pomar da oliveira é o principal subproduto da extração de azeite, que é um setor econômico chave em países europeus como Espanha, Itália e Grécia. Os resíduos do pomar são uma mistura heterogênea de pele de oliva, polpa (70-90%), caroço (9-27%) e sementes de oliva (AISSAOUI et al., 2021). Sua composição pode variar dependendo da variedade de oliva e do método de processamento. Possui alto teor de umidade, valores ligeiramente ácidos de pH e altas quantidades de matéria orgânica, como a celulose, a hemicelulose e a lignina (DORADO et al., 2021). Além disso, contém gorduras, carboidratos e substâncias fenólicas solúveis em água (PARANASCU, 2018). Devido a quantidades inexistentes ou vestigiais de enxofre (0,01% em massa), o pomar da oliveira pode ser considerado como uma fonte de energia limpa como óleos vegetais (UZUN et al., 2007).

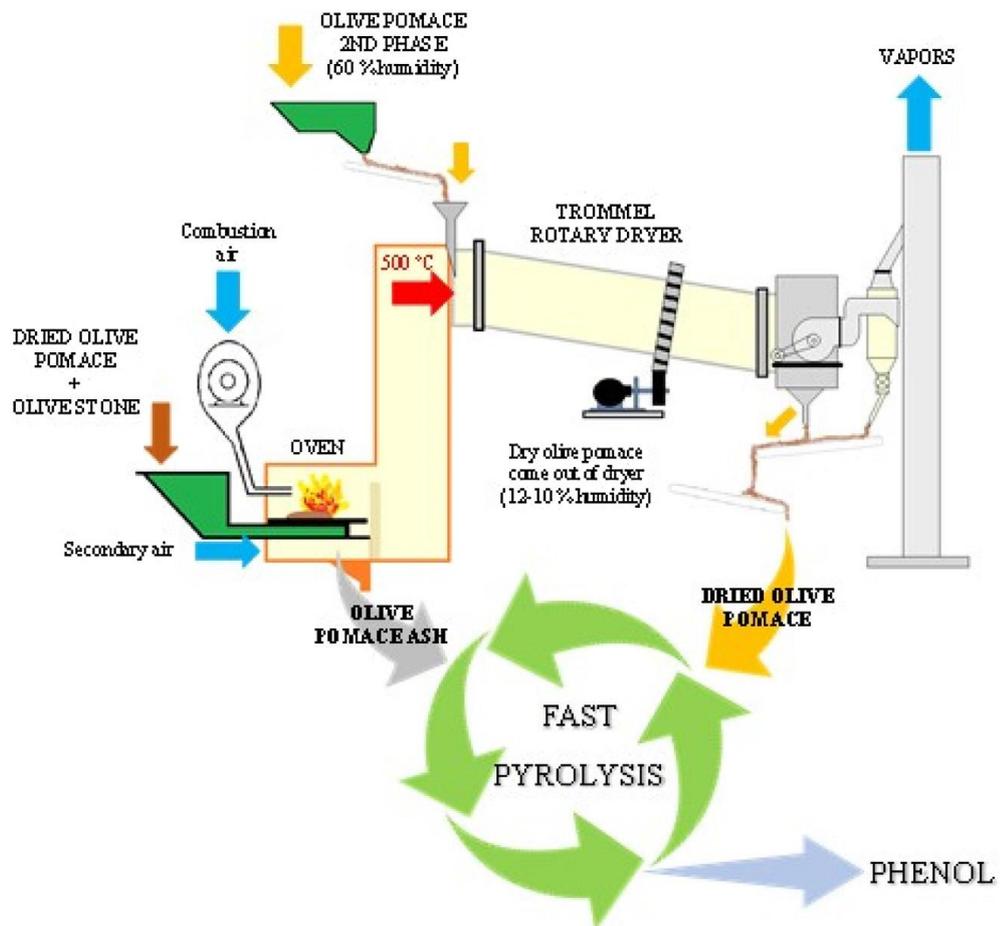
Os resíduos são geralmente valorizados como fertilizantes orgânicos via compostagem (AMEZIANE et al. 2020; TSIVAS et al. 2021), através da disseminação direta em terras agrícolas (INNANGI et al. 2017), como fonte de nutrientes e moléculas ativas (MALLAMACI et al. 2021; RIBEIRO et al. 2021) ou também como matéria-prima química (PAZ et al. 2020). Autores mencionam que o pomar da oliveira tem efeitos negativos no solo por causa de sua fitotoxicidade (VOLPE et al., 2014). Ao mesmo tempo, o resíduo possui propriedades antimicrobianas que poderiam ajudar uma função imunológica mantendo um ambiente microbiano complexo e prevenindo a invasão de patógenos devido aos seus efeitos antimicrobianos e imunomodulatórios (MA et al., 2019; NIE et al., 2018).

O pomar da oliveira também foi reutilizado para a produção de petróleo bruto (PASQUALONE et al. 2016). A recuperação energética desses resíduos pode ser realizada por fermentação alcoólica para produção de bioetanol (LÓPEZ-LINARES et al. 2020), por digestão anaeróbica para produção de biogás (TIMPANARO et al., 2021) ou por processos termoquímicos que envolvam a combustão, a gaseificação e a pirólise (DE LA TORRE MAROTO et al., 2020; DORADO et al., 2021; NUNES et al., 2020). Uma vez que esses resíduos têm baixa biodegradabilidade e alto teor de matéria orgânica, sua conversão tem várias vantagens sobre os processos bioquímicos convencionais, pois ajuda a reduzir os custos do processo, gerando produtos de valor econômico significativos em diversos campos: energético como biocombustíveis, agrônômico como biofertilizantes e químico como fonte de moléculas bioativas (AISSAOUI et al., 2021).

5.2 Pirólises do pomar da oliveira e suas aplicações

Nos últimos anos, as tradicionais usinas de azeite de oliva foram substituídas por sistemas de extração que utilizam um decantador industrial para separar todas as diferentes fases por centrifugação (DERMECHE et al., 2013). Gómez-de La CRUZ et al., 2015 estudaram um *decanter* de duas fases foi usado para pré-tratar a matéria-prima. Os autores produziram azeite e pomar com alto teor de umidade (50-70 %) e recomenda-se que o conteúdo deva ser seco para tratá-lo ainda mais (MIRANDA et al., 2019). A Figura 20 ilustra o processo de secagem rotativo usado para a produção de pomar da oliveira seco, para após passar pelo processo de pirólise.

Figura 20: Esquema da pirólise rápida a partir de resíduos de oliveira



Fonte: adaptado de Alcazar-Ruiz et al., 2020; Gómez-de la Cruz et al. 2017

Vários trabalhos têm sido dedicados a investigar diferentes aspectos relacionados à valorização energética das pedras de oliva, incluindo: combustão direta e co-combustão em plantas de laboratório e escala comercial (CLIFFE; PATUMSAWAD, 2001; PATTARA et al., 2010; RODRIGUEZ et al., 2008); determinação dos parâmetros cinéticos de decomposição térmica (CABALLERO et al., 1997; JAUHAINEN et al., 2004); pirólise rápida e gaseificação para a geração de gases líquidos e combustíveis de pirólise (ZABANIOTOU et al., 2000).

Na Tabela 7, são exemplificados os parâmetros operacionais de alguns estudos que envolvem a pirólise do pomar da oliveira analisados pelo trabalho.

Tabela 7: Parâmetros de processo entre tipos de pirólise do pomar da oliveira

Tipo de Pirólise	Referências	Parâmetros do processo			
		Razão de aquecimento (°C/min)	Temperatura de reação (°C)	Tempo de residência do sólido (s)	Umidade do pomar da oliveira (%)
Pirólise Rápida	Uzun et al., 2007 ¹	300	400	24	8,83%
	Uzun et al., 2007 ¹	300	500	24	8,83%
	Uzun et al., 2007 ¹	300	550	24	8,83%
	Uzun et al., 2007 ¹	300	700	24	8,83%
	Uzun et al., 2007	5	500	24	8,83%
	Uzun et al., 2007	100	500	24	8,83%
	Uzun et al., 2007	500	500	24	8,83%
	Uzun et al., 2007	1000	500	24	8,83%
	Mansilla et al., 2021 ²	-	300	<1	3,80%
	Mansilla et al., 2021 ²	-	350	<1	3,80%
	Mansilla et al., 2021 ²	-	400	<1	3,80%
	Mansilla et al., 2021 ²	-	450	<1	3,80%
Pirólise Intermediária	Neumann et al., 2015	1	450°C	300	15,00%
	Neumann et al., 2015	1	450°C/500°C ³	300	15,00%
	Neumann et al., 2015	1	450°C/750°C ³	300	15,00%
Pirólise Lenta	Aissaoui et al., 2021	15	500	3600	3,44%
	Aissaoui et al., 2021	15	600	3600	3,44%
	Aissaoui et al., 2021	15	700	3600	3,44%
	Aissaoui et al., 2021	20	600	3600	3,44%
	Aissaoui et al., 2021	25	600	3600	3,44%
	Sangines et al., 2015 ²	10	200	900	7,20%

Referências	Parâmetros do processo			
	Razão de aquecimento (°C/min)	Temperatura de reação (°C)	Tempo de residência do sólido (s)	Umidade do pomar da oliveira (%)
Sangines et al., 2015 ²	10	300	900	7,20%
Sangines et al., 2015 ²	10	400	900	7,20%
Sangines et al., 2015 ²	10	500	900	7,20%
Sangines et al., 2015 ²	10	700	900	7,20%
Sangines et al., 2015 ²	10	900	900	7,20%

1. Para realizar essas medidas, os autores puseram a amostra em uma cesta de metal a fim de aumentar a transferência de calor e de massa no experimento.
2. Os autores conduziram o experimento com o caroço de azeitona. Não foi utilizado o resíduo inteiro do pomar como nos outros estudos analisados.
3. Neumann et al. utilizaram um reator que aplica o processo chamado “Thermo-Catalytic Reforming”. Seu funcionamento é detalhado no texto.

Fonte: autoria própria

Na Tabela 8, são apresentados os resultados de rendimento e de PCS de cada experimento.

Tabela 8: Rendimentos dos produtos e PCS do biochar e do bio-óleo entre os tipos de pirólise do pomar da oliveira

Tipo de Pirólise	Referências	Rendimento médio (% em massa)			PCS (MJ/kg) ¹	
		Biochar	Bio-óleo	Gás pirolítico	Biochar	Bio-óleo
Pirólise Rápida	Uzun et al., 2007	47,30%	36,50%	16,20%	-	-
	Uzun et al., 2007	39,16%	41,34%	19,50%	-	29,66
	Uzun et al., 2007	35,30%	40,20%	24,50%	-	-
	Uzun et al., 2007	32,00%	33,00%	35,00%	-	-
	Uzun et al., 2007	42,00%	40,50%	17,50%	-	-
	Uzun et al., 2007	41,25%	41,50%	17,25%	-	-
	Uzun et al., 2007	37,48%	46,72%	16,20%	-	-
	Uzun et al., 2007	36,00%	43,00%	21,00%	-	-
	Mansilla et al., 2021	45,80%	7,60%	46,60%	-	-
	Mansilla et al., 2021	37,80%	15,80%	46,40%	-	-
	Mansilla et al., 2021	36,10%	16,00%	47,90%	-	-
Mansilla et al., 2021	31,90%	16,70%	51,40%	-	-	
Pirólise Intermediária	Neumann et al., 2016	22,10%	59,90%	18,00%	16,70	34,40
	Neumann et al., 2016	20,00%	60,00%	20,00%	18,90	36,70
	Neumann et al., 2016	16,10%	47,90%	36,00%	17,30	35,20
Pirólise Lenta ²	Aissaoui et al., 2021	32,00%	26,00%	42,00%	24,38	22,90
	Aissaoui et al., 2021	30,00%	33,00%	37,00%	24,75	23,60
	Aissaoui et al., 2021	26,00%	27,00%	47,00%	24,99	23,49
	Aissaoui et al., 2021	30,00%	29,00%	41,00%	23,55	28,17
	Aissaoui et al., 2021	28,00%	29,00%	43,00%	27,78	27,81

Referências	Rendimento médio (% em massa)			PCS (MJ/kg) ¹	
	Biochar	Bio-óleo	Gás pirolítico	Biochar	Bio-óleo
Sangines et al., 2015	92,80%	2,40%	4,80%	26,60	-
Sangines et al., 2015	63,00%	24,00%	13,00%	28,80	-
Sangines et al., 2015	35,60%	28,30%	36,10%	32,60	-
Sangines et al., 2015	31,00%	30,80%	38,20%	34,60	-
Sangines et al., 2015	26,00%	36,50%	37,50%	38,40	-
Sangines et al., 2015	26,50%	38,10%	35,40%	38,00	-

1. PCS foi considerado à base seca.

2. As perdas encontradas pelos autores não foram consideradas para os resultados de rendimento.

No experimento que Uzun et al. (2007) conduziram, colocou-se uma cesta de metal visando que se aumentassem as transferências de massa e de calor. Como consequência, rendimentos superiores de bio-óleo foram obtidos se comparado ao experimento que havia sido realizado anteriormente – esses resultados tiveram um desempenho de 10% a mais do que os rendimentos analisados sem a cesta. O valor foi de 41,34% a 500°C. Ainda, o uso da cesta forneceu melhores rendimentos em temperaturas mais baixas como 500°C em vez de 550 °C resultando em uma economia de energia devido à melhor transferência de calor. Além disso, percebeu-se que a 500°C de operação, temperatura considerada ótima pelos autores, e à taxa de aquecimento de 500°C/min, obteve-se o maior rendimento da série, de 46,72%. Concluiu-se, portanto, que a maiores taxas de aquecimento, há maiores rendimentos de líquido pois há prevenção de rendimentos altos de bio-óleo.

Mansilla et al. (2021) identificaram um comportamento similar à literatura da relação entre a temperatura de operação e o rendimento de bio-óleo. Viu-se que o aumento da temperatura de reação gerou um aumento no percentual de bio-óleo obtido. Como uma das causas para esse aumento de rendimento os autores sugerem que, a uma temperatura mais elevada, há uma melhor separação dos compostos que inicialmente integraram a biomassa residual.

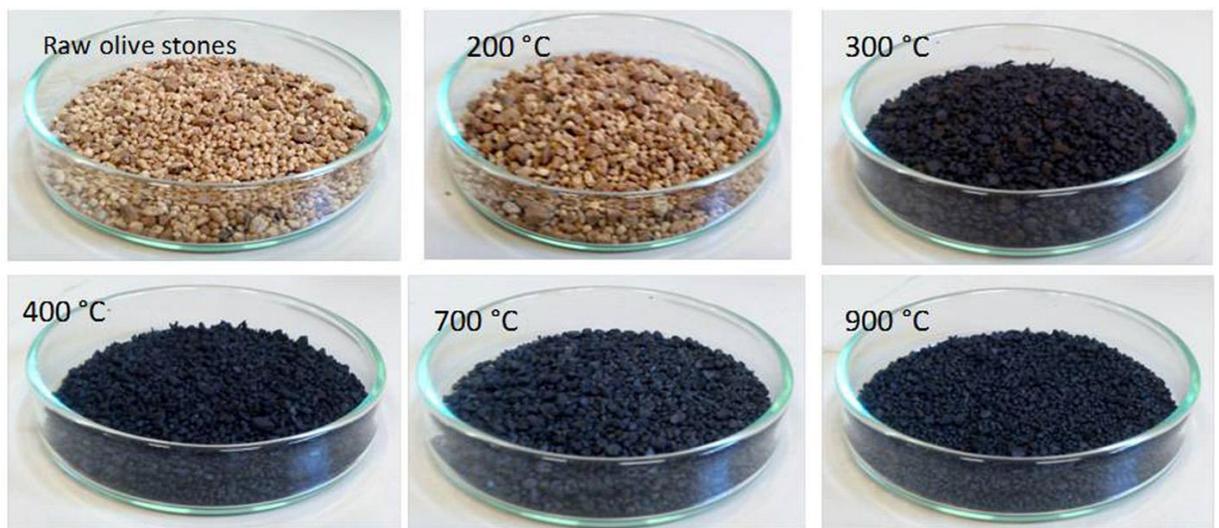
Neumann et al. (2016) utilizaram do processo chamado *Thermo-Catalytic Reforming* (TCR) em conjunto da pirólise intermediária. Segundo os autores, a tecnologia é baseada na pirólise intermediária e subsequente reformação de produtos de pirólise em um gás de síntese rico em hidrogênio, um biochar de combustível com propriedades similares ao carvão antracito e um bioarto com propriedades físicas e químicas de combustível líquido significativamente melhoradas. A etapa de reforma que é alcançada a temperaturas elevadas de pirólise acima de 550°C otimiza a produção de gás de síntese de hidrogênio no processo e essa temperatura é indicada por uma barra na Tabela 7, que a divide da temperatura de operação. Conforme os autores, o uso do TCR permitiu com que se tivesse um bio-óleo com PCS maior do que o encontrado em literatura, de 36,70 MJ/kg à temperatura de reformação de 500°C e de 35,20 MJ/kg com a mesma temperatura elevada a 750°C.

Aissaoui et al. (2021) realizaram um estudo experimental o qual indicou que as condições consideradas ideais para se obter bio-óleo a partir da pirólise lenta do pomar da oliveira são a temperatura de operação a 600°C e a razão de aquecimento de 15°C por minuto, dado o maior rendimento obtido de líquidos; foram produzidos até 33,00% em massa de bio-óleo, enquanto para maiores razões de aquecimento, de 20°C/min e de 25°C/min, houve um decréscimo de quatro pontos percentuais em ambas. Os autores se basearam no estudo de Xiong et al. (2018) para explicar que, nesse caso, uma grande proporção de bio-óleo pode ter sido evaporada como fase de gás volátil. Para a fração sólida, o rendimento de massa foi quase constante (em torno de 30%) ao aumentarem-se as razões de aquecimento; isso indica que a houve a quebra dos componentes orgânicos remanescentes no biochar e nos voláteis, formando produtos gasosos (AISSAOUI et al., 2021).

Além disso, os autores mencionam que o bio-óleo aumentou de rendimento conforme a elevação da temperatura pois houve maior ênfase das reações primárias de pirólise (devolatilização) com estresse térmico, confirmando os estudos de Brindhadevi et al. (2021). No entanto, a diminuição da fração de óleo a uma temperatura muito mais alta pode ser atribuída à ocorrência de reações secundárias de pirólise e à gaseificação em alta temperatura. Para o biochar sólido, percebeu-se uma redução de 32% em massa a 500 °C para 30% em massa a 600°C e a 26% em massa a 700 °C. Essa tendência também pode ser explicada pela degradação adicional de materiais orgânicos com aumento de temperatura (LI et al. 2021). Segundo os autores, o óleo pirolítico recuperado tem um baixo PCS e mostra um bom potencial bioativo para ser usado como antioxidante ou antimicrobiano (AISSAOUI et al., 2021).

A pirólise lenta conduzida por Sangines et al. (2015) foi realizada em um forno rotatório e os autores consideraram que a pirólise ocorreu entre as temperaturas de 200°C a 400°C, proporcionando uma transformação de produtos com 63% em massa de biochar, 24% em massa de bio-óleo e 13% em massa de gases não condensáveis em um biochar de 35,6% em massa, um bio-óleo de 28,3% em massa e gases não condensáveis de 36,1% em massa. Os autores indicam a ocorrência da pirólise nesse intervalo de temperatura considerando a análise visual do biochar, que notoriamente muda de coloração e de tamanho até os 400°C; não obstante, essas alterações são menos expressivas, como pode ser visto na Figura 21. A fração sólida produzida a 200 °C ainda mantém a cor marrom pálida característica dos caroços de azeitona frescos. Além disso, observa-se que o sólido adquire as características de cor preta dos produtos carbonizados somente em temperaturas acima de 400°C.

Figura 21: Aspecto visual dos biochars de caroços de azeitona no intervalo entre 200°C a 900°C do estudo conduzido por Sangines et al., 2015



Fonte: Sangines et al., 2015

6 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Buscando contribuir com a agricultura gaúcha, um setor econômico relevante ao estado Rio Grande do Sul, e atrelando-a à importante pauta de sustentabilidade, o presente trabalho apresentou uma revisão da literatura acerca dos principais tipos de pirólise realizadas a partir da casca do arroz, da palha do trigo e do pomar da oliveira. Com a elaboração dessa revisão, espera-se que as metodologias aplicadas se tornem mais acessíveis aos futuros interessados. Vale mencionar que o RS é o maior produtor nacional dos grãos que originam essas biomassas e, portanto, também o maior gerador desses resíduos no país.

Com base nos estudos analisados, pôde-se verificar que os resíduos analisados têm potencial energético para serem utilizados como biocombustíveis ou como fontes de calor para serem utilizados em caldeiras ou fornos. Dentre os estudos dos diferentes resíduos, ao realizar uma inferência entre a proporcionalidade do poder calorífico e do potencial energético, podem-se citar os três produtos de maior PCS: o biochar da casca do arroz produzido a partir da pirólise intermediária a uma razão de aquecimento de 25°C/min, com temperatura de reação de 450°C, TRS de 1800 segundos e umidade da matéria-prima de 1,88%, obtido por Abu Bakar (2013); o bio-óleo da palha de trigo mediante pirólise intermediária aos parâmetros de operação de 600°C de temperatura de operação, TRS de 150 segundos e umidade do grão de 7,53%, alcançado por Bieniek et al. (2021); e o bio-óleo gerado do pomar da oliveira, também obtido mediante a pirólise intermediária, com as condições de 1 °C/min de razão de aquecimento, 500°C de temperatura de operação, 300 segundos de TRS e 15% de umidade, atingido por Neumann et al. (2015). Os valores de PCS à base seca e de rendimento em massa dos produtos mencionados foram de 28,71 MJ/kg e 40,49%; de 27,78 MJ/kg e 35,10%; de 36,70 MJ/kg e 60,00%, respectivamente. Vale mencionar a predominância da pirólise intermediária entre os maiores rendimentos e de superiores valores de PCS encontrados.

Além disso, permitiu-se ver que, ao se variar os parâmetros da pirólise analisados no trabalho, a maior parte dos experimentos conduzidos pelos autores foram condizentes à literatura. Esperava-se que a combinação entre a elevação de temperatura de operação e um alto TRS aumentasse os rendimentos de gases devido às reações secundárias, por exemplo, o que ocorreu para a maior parte dos estudos conduzidos aos diferentes resíduos, como nos trabalhos de Bieniek et al. (2021) e de Rego (2021), ambos com a palha de trigo. No entanto, ao se elevar a temperatura com um TRS curto, ter-se-á maior teor de bio-óleo, fato que pôde ser identificado para os experimentos de pirólise rápida, como o de Fleig (2020) com a casca do arroz e de Uzun et al. (2007) com o pomar da oliveira. Já para uma temperatura de operação reduzida e um TRS pequeno, haverá maiores proporções de produtos sólidos, como houve nos estudos de pirólise rápida do pomar da oliveira feitos por Uzun et al. (2007) e Mansilia et al. (2021).

Ainda de acordo com a literatura, um menor teor de umidade iria implicar em um maior PCS, dado que uma menor quantidade de calor é necessária para a evaporação de água da amostra. Isso se comprovou pelo experimento de Abu Bakar (2013), que obteve o maior PCS da casca do arroz no menor teor de umidade da amostra. Por fim, a expectativa da literatura em relação à variação do rendimento de produtos ocorrida pelo aumento da razão de aquecimento é a de redução de produção do biochar; essa tendência foi confirmada nos estudos de Vieira (2018), com a casca do arroz, e de Aissaoui et al., (2021), com o pomar da

oliveira, estudo o qual indica que sejam desconsideradas pequenas variações por possíveis equívocos experimentais.

Sugere-se para trabalhos futuros, por fim, a geração de maior volume de pesquisas de pirólises realizadas com resíduos alternativos aos estudados nesse trabalho, mas de significativa representatividade à agricultura do Rio Grande do Sul, como a casca da soja e o bagaço da uva, ambos com aparente relevante poder calorífico. Além disso, é pertinente um maior aprofundamento em pirólises de resíduos de trigo dada sua relevância global, resíduo que mais careceu de materiais a partir de pesquisas feitas para realização desse trabalho.

REFERÊNCIAS

- ABITRIGO - Associação Brasileira da Indústria do Trigo. **Sobre o trigo: o que é o trigo**, 2012. Disponível em: <<http://www.abitrigo.com.br/index.php?mpg=02.00.00>>. Acesso em: setembro 2022.
- ABRIL, et al. The rice Straw. Implication of their management advantages alternatives, **Agronomia**, v.17, n. 2, p. 69-79, 2009. [s.l.]
- ABU BAKAR, M. **Catalytic intermediate pyrolysis of Brunei rice husk for bio-oil production**. 2013. 150p. Tese (Doutorado) - Aston University, Birmingham, 2013. Disponível em: <<https://research.aston.ac.uk/en/studentTheses/catalytic-intermediate-pyrolysis-of-brunei-rice-husk-for-bio-oil->>. Acesso em: setembro 2022.
- ALMEIDA, S. R. **Pirólise rápida de casca de arroz: estudo de parâmetros e caracterização de produtos**. 88p. Tese (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/29714>>. Acesso em: setembro 2022.
- ALVES et al. **Beneficiamento e Processamento para a produção da Farinha de Trigo**. 2013. D Disponível em: <<https://docplayer.com.br/10327499-Beneficiamento-e-processamento-para-a-producao-da-farinha-de-trigo.html>>. Acesso em: setembro 2022.
- AISSAOUI, M. H. et al. **Sustainable Valorization of Olive Pomace Waste to Renewable Biofuels, Biomaterials and Biochemicals Via Pyrolysis Process: Experimental and Numerical Investigation**. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-831293/v1>>. Acesso em: setembro 2022.
- ALCAZAR-RUIZ, A. et al. Valorization of olive oil industry subproducts: ash and olive pomace fast pyrolysis, **Food and Bioproducts Processing**, v. 125, p. 37–45, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fbp.2020.10.011>>. Acesso em: setembro 2022.
- AMEZIANE, H. et al. Composting olive pomace: Evolution of organic matter and compost quality. **Agronomy Research**, v. 18, n. 1, p. 5–17, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.15159/AR.20.004>>. Acesso em: setembro 2022.
- AMIT, R. P. et al. Life Cycle Assessment of Intermediate Pyrolysis of Wheat Straw for Sustainable Energy Alternate and Emission Mitigation. **International Review of Applied Engineering Research**, v. 4, n. 4, p. 325–330, 2014. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/280964282_Life_Cycle_Assessment_of_Intermediate_Pyrolysis_of_Wheat_Straw_for_Sustainable_Energy_Alternate_and_Emission_Mitigation>. Acesso em: setembro 2022.

ANDREATTA, T. **Bovinocultura de corte no Rio Grande Do Sul: um estudo a partir do perfil dos pecuaristas e organização dos estabelecimentos agrícolas**. 241p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Rural, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009. Disponível em:

<<https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/16416>>. Acesso em: setembro 2022

ANTAL, M. J.; GRØNLI, M. The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 1619–1640. 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ie0207919>>. Acesso em: setembro 2022.

AYDAR, A. Emerging Extraction Technologies in Olive Oil Production. **Technological Innovation in the Olive Oil Production Chain**, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.5772/intechopen.81390>>. Acesso em: setembro 2022.

AZARGOHAR, R. et al. Evaluation of properties of fast pyrolysis products obtained from Canadian waste biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 330–340, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.06.016>>. Acesso em: setembro 2022.

BAKKER, R. et al. **Rice straw and Wheat straw - Potential feedstocks for the biobased economy**, 2013. Disponível em: <<https://library.wur.nl/WebQuery/wurpubs/fulltext/288866>>. Acesso em: setembro 2022

BETEMPS, G. R. et al. Chromatographic characterization of bio-oil generated from rapid pyrolysis of rice husk in stainless steel reactor. **Microchemical Journal**, v. 134, p. 218–223, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.06.007>>. Acesso em: setembro 2022.

BIENIEK et al. Experimental studies of intermediate pyrolysis of woody and agricultural biomass in a fixed bed reactor. **E3S Web of Conferences**, 323, 00003, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1051/e3sconf/202132300003>>. Acesso em: setembro 2022.

BNDES – Banco Nacional de Desenvolvimento. **Perspectivas do setor de biomassa de madeira para a geração de energia**. 2011. Disponível em: <<https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/2523>>. Acesso em: setembro 2022.

BRANDT, A. et al. (2013) ‘Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids’, **Green Chem.**, 15, pp. 550–583. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C2GC36364J>>. Acesso em: setembro 2022

BRIANE, D et. al. **Guide technique de la carbonisation: la fabrication du charbon de bois**. Aix-en-Provence, ÉDISUD, 1985. 180p. [s.l.]

BRIDGWATER, A. V., et al. **Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook**. 1999: CPL Scientific Publishing Services Limited.

BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis processes for biomass. **Renewable &**

- Sustainable Energy Reviews**, v. 4, n. 1, p. 1-73, 2000. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(99\)00007-6](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(99)00007-6)>. Acesso em: setembro 2022.
- BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, p. 87–102, 2003. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(02\)00142-0](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00142-0)>. Acesso em: setembro 2022.
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68–94, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>>. Acesso em: setembro 2022
- BRIDGWATER, T. Biomass for energy. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, n. 12, p. 1755–1768, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/jsfa.2605>>. Acesso em: setembro 2022.
- Brindhadevi K et al. Effect of reaction temperature on the conversion of algal biomass to bio-oil and biochar through pyrolysis and hydrothermal liquefaction. **Fuel**, v. 285, 119106, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119106>>. Acesso em: setembro 2022.
- BUBLITZ, J. Com 38 municípios na Rota das Oliveiras, turismo do azeite avança no RS. **Gaúcha ZH**, 05 de janeiro de 2022. Disponível em: <<https://gauchazh.clicrbs.com.br/colunistas/juliana-bublitz/noticia/2022/01/com-38-municipios-na-rota-das-oliveiras-turismo-do-azeite-avanca-no-rs-cky0kpni400730188nnnjgzqw.html>>. Acesso em: setembro 2022.
- BUTLER, E. et al. A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 8, p. 4171–4186, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.035>>. Acesso em: setembro 2022.
- BURBELLO, V. Rio Grande do Sul deve produzir a maior safra de trigo da história. **Canal Rural**, 26 de agosto de 2022. Disponível em: <<https://www.canalrural.com.br/noticias/agricultura/rio-grande-do-sul-deve-produzir-a-maior-safra-de-trigo-da-historia/>>. Acesso em: setembro 2022.
- CABALLERO, J.A. et al. Pyrolysis kinetics of almond shells and olive stones considering their organic fractions, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 42, n. 2, p. 159–175, 1994. Disponível em: <[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(97\)00015-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0165-2370(97)00015-6)>. Acesso em: setembro 2022.
- CAFÉ, S. L. et al. Cadeia produtiva do trigo. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 18, p. 193-219, set. 2003. Disponível em: <<http://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/2584>>. Acesso em: setembro 2022.
- 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**, v. 278, p. 26–33, 2019. Disponível em: <<https://www.researcher-app.com/paper/1994241>>. Acesso em: setembro 2022.

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, v. 233, p. 150–158, 2017. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.120>>. Acesso em: setembro 2022.

CLIFFE, K.R. e Patumsawad, S. Co-combustion of waste from olive oil production with coal in a fluidised bed', **Waste Management**, v. 21, n. 1, p. 49–53, 2011. Disponível em:

<[https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(00\)00057-X](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(00)00057-X)>. Acesso em: setembro 2022.

COÊLHO, J. D. **Arroz: produção e mercado**. Caderno Setorial Etene, nº 156. Brasília, março de 2021. Disponível em: <<https://www.bnb.gov.br/s482-dspace/handle/123456789/698>>.

Acesso em: setembro 2022.

COELHO, S. T.; PALETTA, C. E. M.; FREITAS, M. A. V. **Medidas mitigadoras para a redução de emissões de gases de efeito estufa na geração termelétrica**. Brasília: Dupligráfica, 2000. 222p.

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

<<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.013>>. Acesso em: setembro 2022.

COPELAND, J.; TURLEY, D. **National and regional supply/demand balance for agricultural straw in Great Britain**. 2008. Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/265823113_National_and_regional_supplydem_and_balance_for_agricultural_straw_in_Great_Britain>. Acesso em: setembro 2022.

COSTA, M. G. et al. Qualidade tecnológica de grãos e farinhas de trigo nacionais e importados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 1, p. 220-225, 2008. Disponível em:

<<http://www.scielo.br/pdf/cta/v28n1/30.pdf>>. Acesso em: setembro 2022.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. **Energy Fuels**, n. 12, p. 590–598, 2004. Disponível em:

<<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef034067u>>. Acesso em: setembro 2022.

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>>. Acesso em: setembro 2022.

DEMIRAL, İ.; ŞENSÖZ, S. Fixed-Bed Pyrolysis of Hazelnut (*Corylus Avellana* L.) Bagasse: Influence of Pyrolysis Parameters on Product Yields. **Energy Sources, Part A: Recovery**,

Utilization, and Environmental Effects, v. 28, n. 12, p. 1149–1158, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/009083190966126>>. Acesso em: setembro 2022.

DEMIRBAS, A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 72, n. 2, p. 243–248, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.07.003>>. Acesso em: setembro 2022.

DEMIRBAS, A. Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 31, n. 2, p. 171–192, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2005.02.002>>. Acesso em: setembro 2022.

Dermeche, S., Nadour, M., Larroche, C., Moulti-Mati, F., Michaud, P., 2013. Olive mill wastes: biochemical characterizations and valorization strategies. *Process Biochem.* 48, 1532–1552, <http://dx.doi.org/10.1016/J.PROCBIO.2013.07.010>.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, v. 129, p. 695–716, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>>. Acesso em: setembro 2022.

DI BLASI C. Modeling intra- and extra-particle processes of wood fast pyrolysis. **AIChE Journal**, v. 48, n. 10, p. 2386–2397, 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/aic.690481028>>. Acesso em: setembro 2022.

DINIZ, J. **Conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura: produção de bio-óleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente**. 2005. 185p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005. Disponível em: <<https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/4152/Tese%20Juraci1.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: setembro 2022.

DORADO, F. et al. Fast pyrolysis as an alternative to the valorization of olive mill wastes. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 101, n. 7, p. 2650–2658, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/jsfa.10856>>. Acesso em: setembro 2022.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Árvore do conhecimento – Arroz**. 2008. Disponível em: <<https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/arvore/CONT000fok5vmke02wyiv80bhgp5prthhjx4.html>>. Acesso em: setembro 2022.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Uso da Biomassa para Geração de Energia**. 1ª edição. Rio de Janeiro, RJ. 16 de dezembro 2016. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1063559/uso-da-biomassa-para-a-geracao-de-energia>>. Acesso em: setembro 2022.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **O Agro Brasileiro alimenta 800 milhões de pessoas**. 2020. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/>>

[/noticia/59784047/o-agro-brasileiro-alimenta-800-milhoes-de-pessoas-diz-estudo-da-embrapa](#)>. Acesso em: setembro 2022.

FERNANDES, E. **Principais Resíduos Agroindustriais do Rio Grande do Sul e suas Aplicações como Fontes de Compostos Bioativos: Uma Revisão da Literatura**. 55p. Trabalho de Conclusão da Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2022. [s.l.]

FEOLA, R.; COLZATO, M. Effects of feedstock type and slow pyrolysis temperature in the production of biochars on the removal of cadmium and nickel from water. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.205>>. Acesso em: setembro 2022.

FLEIG, O.P. **Estudo da torrefação contínua de casca de arroz como pré-tratamento para pirólise rápida**. 2020. 67p. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2020. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/212834>>. Acesso em: setembro 2022.

FOLETTTO, E. L. et al. **Aplicabilidade das cinzas da casca do arroz**. Química Nova, v. 28, n. 6, p. 1055-1060, 2005. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/qn/a/X9MRTGqgpkz6yPQtmjkm4M/?format=pdf&lang=pt>>. Acesso em: setembro 2022.

FONTOURA, Luísa Pritsch. **Potencial 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. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/131301>>. Acesso em: setembro 2022.

FU et al. Fast pyrolysis of wheat straw in a dual concentric rotary cylinder reactor with ceramic balls as recirculated heat carrier. **Energy Conversion and Management**. v. 171, p. 855–862, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.06.035>>. Acesso em: setembro 2022.

GIUSTI, L. A review of waste management practices and their impact on human health, **Waste Management**, v. 29(8), p. 2227–2239, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.03.028>>. Acesso em: setembro 2022.

GOMES, L. DA S. **Produção de Oliveiras e diversificação produtiva: Uma abordagem sobre o potencial estratégico para o desenvolvimento territorial**. 2018. 186p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Territorial e Sistemas Agroindustriais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2018. Disponível em: <<https://www.agricultura.rs.gov.br/upload/arquivos/201901/22103520-dissertacao-producao-de-oliveiras-e-diversificacao-produtiva.pdf>>. Acesso em: setembro 2022.

- GÓMEZ-DE LA CRUZ et. al. Modeling of olive-oil mill wasterotary dryers: green energy recovery systems. **Applied Thermal Engineering**, v. 80, p. 362-373, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/J.APPLTHERMALENG.2015.01.035>>. Acesso em: setembro 2022.
- GÓMEZ-DE LA CRUZ et al. Characterization and analysis of the drying real process in an industrial olive-oil mill waste rotary dryer: a case of study in Andalusia. **Applied Thermal Engineering**, v. 116, p. 1–10, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/J.APPLTHERMALENG.2017.01.050>>. Acesso em: setembro 2022.
- GRAY, M.R. et al. Pyrolysis of a Wood-Derived Material. Effects of Moisture and Ash Content. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v.24, n. 3, p. 646–651, 1985. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/i200030a020>>. Acesso em: setembro 2022.
- GUO, H.; CUI, J.; LI, J. Biomass power generation in China: Status, policies and recommendations. **Energy Reports**, V. 8, n. 13, p.687-696, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.08.072>>. Acesso em: setembro 2022.
- GUPTA, N. K. et al. Environmental Effects The effect of temperature and hemicellulose- on char yield from the slow pyrolysis of rice husk. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 38, n. 10, p. 1428–1434, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/15567036.2014.941518>>. Acesso em: setembro 2022.
- HATAKEYAMA, H.; HATAKEYAMA, T. Interaction between water and hydrophilic polymers. **Thermochimica Acta**, v. 308, n. 1, p. 3-22, 1998. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0040-6031\(97\)00325-0](https://doi.org/10.1016/s0040-6031(97)00325-0)>. Acesso em: setembro 2022.
- HICKERT, L. R. **Otimização da hidrólise da casca de arroz (Oryza Sativa) e avaliação da capacidade de bioconversão deste hidrolisado a etanol e xilitol por leveduras**. 117p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Microbiologia Agrícola e do Ambiente da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010. Disponível em <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/33259>>. Acesso em: setembro 2022.
- HODGSON, E. et al. Bioresource Technology Optimisation of slow-pyrolysis process conditions to maximise char yield and heavy metal adsorption of biochar produced from different feedstocks. **Bioresource Technology**, v. 214, p. 574–581, 2016. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.009>>. Acesso em: setembro 2022.
- HOFFMANN, R. **Método avaliativo da geração regionalizada de energia, em potências inferiores a 1 MWe, a partir da gestão dos resíduos de biomassa – O caso da casca de arroz**. 199p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/11967>>. Acesso em: setembro 2022.
- HORST, D. J. **Avaliação da produção energética a partir de ligninas contidas em biomassas**. 103p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção da

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2013. Disponível em <<http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/148233259>>. Acesso em: setembro 2022.

HOSSAIN, A. K.; DAVIES, P. A. Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p.165–189, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.031>>. Acesso em: setembro 2022.

HSU, C.-P.; HUANG, A.-N.; KUO, H.-P. Analysis of the Rice Husk Pyrolysis Products from a Fluidized Bed Reactor. **Procedia Engineering**, v. 102, p. 1183–1186, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.01.244>>. Acesso em: setembro 2022.

HUBER, G. W. et al. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts and Engineering. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 9, p. 4044-4098, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cr068360d>>. Acesso em: setembro 2022.

IBRAHIM, N. et al. Influence of Reaction Temperature and Water Content on Wheat Straw Pyrolysis. World Academy of Science, **Engineering and Technology**, v. 6, n. 10, p. 10–21, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.5281/zenodo.1082799>>. Acesso em: setembro 2022.

INNANGI, M. et al. Effects of olive pomace amendment on soil enzyme activities. **Applied Soil Ecology**, v. 119, p. 242–249, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2017.06.015>>. Acesso em: setembro 2022

JARA, E.R.P. **O poder calorífico de algumas madeiras que ocorrem no Brasil**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT, 1989. (Comunicação Técnica, 1797), [s.l.].

JAUHAINEN, J. et al. Kinetics of the pyrolysis and combustion of olive oil solid waste', Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 72, n. 1, p. 9–15, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.01.003>>. Acesso em: setembro 2022.

JENSEN, A. et al. TG-FTIR. Study of the influence of potassium chloride on wheat straw pyrolysis. **Energy and Fuels**, v. 12, n. 5, p. 929–938 1998. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ef980008i>>. Acesso em: setembro 2022.

JOÃO, P. L. **Evolução da Produção de Azeite de Oliva no RS: 2010 - 2022**. 2022. Disponível em: <<https://www.agricultura.rs.gov.br/upload/arquivos/202208/08161216-nt-evolucao-da-producao-de-azeite-de-oliva-no-rs-2010-2022.pdf>>. Acesso em: setembro 2022.

JORNAL DO COMÉRCIO. **Rota das Oliveiras embala novo tipo de turismo no interior do RS**. 05 de novembro de 2021. Disponível em: <https://www.jornaldocomercio.com/conteudo/jornal_cidades/2021/11/818950-rota-das-oliveiras-embala-novo-tipo-de-turismo-no-interior-do-rs.html>. Acesso em: setembro 2022.

KALT, G. et al. Tracing Austria's biomass consumption to source countries: A product-level comparison between bioenergy, food and material, **Ecological Economics**, v. 188, p. 107-129, 2021. Disponível em:

<<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2021.107129>>. Acesso em: setembro 2022.

KAN, T. et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable**

Energy Reviews, v. 57, p. 1126–1140, 2016. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>>. Acesso em: setembro 2022.

KANAUJIA, P. 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**, v. 105, p. 55-74, 2014. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.004>> . Acesso em: setembro 2022.

KAPARAJU, P.; FELBY, C. Characterization of lignin during oxidative and hydrothermal pretreatment processes of wheat straw and corn stover. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 9, p. 3175-3181, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.008>> . Acesso em: setembro 2022.

KHAN, A. A. et al. Biomass combustion in fluidized bed boilers: potential problems and remedies. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 1, p. 21–50, 2009. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.07.012>>. Acesso em: setembro 2022.

KLEIN, J. Biomassa é subutilizada no Rio Grande do Sul. **Jornal do Comércio**, 16 de junho de 2019. Disponível em:

<<https://www.jornaldocomercio.com/ conteudo/economia/2019/06/689124-biomassa-e-subutilizada-no-rio-grande-do-sul.html>>. Acesso em: setembro 2022.

KOOPMANS, A.; KOPPEJAN, J. Agricultural and Forest Residues - Generation, Utilization and Availability. **Regional Consultation on Modern Applications of Biomass Energy**, 1997.

Disponível em:

<http://wgbis.ces.iisc.ernet.in/energy/HC270799/RWEDP/acrobat/p_residues.pdf>. Acesso em: setembro 2022.

KOTO, S.M. **Fontes renováveis para a produção de energia elétrica no contexto do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo: estudo de caso de duas fontes – eólica e fotovoltaica**. 60p. Monografia apresentada ao Curso de Pós-Graduação do IEE/USP para obtenção de título de especialista em Gestão Ambiental e Negócios no Setor Energético, São Paulo, 2009. Disponível em:

<http://www.iee.usp.br/sites/default/files/biblioteca/producao/2009/Monografias/MNG_SidneyKoto_FontesRenov_MDL.pdf>. Acesso em: setembro 2022.

LI, R. et al. Influence of reaction conditions and red brick on fast pyrolysis of rice residue (husk and straw) in a spout-fluid bed. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 90, n. 5, p. 1202-1211, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/cjce.20623>>. Acesso em: setembro 2022.

- LI, C. et al. Impact of heating rates on the evolution of function groups of the biochar from lignin pyrolysis. *J Anal Appl Pyrolysis* 155, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105031>>. Acesso em: setembro 2022.
- LIM, J.S. et al. A review on utilisation of biomass from rice industry as a source of renewable energy, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3084–3094, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.051>>. Acesso em: setembro 2022.
- LIU, P. et al. Bioresource Technology Effects of volatile – char interactions on char during pyrolysis of rice husk at mild temperatures. **Bioresource Technology**, v. 219, p. 702–709, 2016a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.029>>. Acesso em: setembro 2022.
- LIU, Y. et al. Field Crops Research Impacts of biochar addition on rice yield and soil properties in a cold waterlogged paddy for two crop seasons. **Field Crops Research**, v. 191, p. 161–167, 2016b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fcr.2016.03.003>>. Acesso em: setembro 2022.
- LIU, Y. et al. Characterization of the gas releasing behaviors of catalytic pyrolysis of rice husk using potassium over a micro-fluidized bed reactor. **Energy Conversion and Management**, v. 136, n. 15, p. 395–403, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.01.038>>. Acesso em: setembro 2022.
- LÓPEZ-LINARES, J. C. et al. Production of ethanol from hemicellulosic sugars of exhausted olive pomace by escherichia coli. **Processes**, v. 8, n. 5, p. 1–10, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/PR8050533>>. Acesso em: setembro 2022
- LORA, E. E. S.; NOGUEIRA, L. A. H. **Dendroenergia: Fundamentos e Aplicações**. 2. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2003. 199p.
- LORENZETT, D. B.; NEUHAUS, M.; SCHWAB, N. T. Gestão De Resíduos e a Indústria De Beneficiamento De Arroz. **Revista Gestão Industrial**, v. 8, n. 1, p. 219–232, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3895/S1808-04482012000100011>>. Acesso em: setembro 2022.
- MA, N.; MA, X. Dietary amino acids and the gut-microbiome-immune axis: physiological metabolism and therapeutic prospects. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 18, n. 1, p. 221–242, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/1541-4337.12401>>. Acesso em: setembro 2022.
- MACHADO, N. Raízen anuncia construção de duas plantas de etanol 2G. **Agência EPBR**. 12 de maio de 2022. Disponível em: <<https://epbr.com.br/raizen-anuncia-a-construcao-de-duas-plantas-de-etanol-2g/>>. Acesso em: setembro 2022.
- MALLAMACI, R. et al. Olive Tree in Circular Economy as a Source of Secondary Metabolites Active for Human and Animal Health Beyond Oxidative Stress and Inflammation. **Molecules**, v. 26, n. 4, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/molecules26041072>>. Acesso em: setembro 2022.

MANI, T. et al. Pyrolysis of wheat straw in a thermogravimetric analyzer: Effect of particle size and heating rate on devolatilization and estimation of global kinetics. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 88, n. 8, p. 952–958, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.02.008>>. Acesso em: setembro 2022

MANSILLA, A.M et al. Transformación por pirólisis de residuos olivícolas. **3er Congreso Latinoamericano de Ingeniería**. Centro de Investigación y Tecnología Química, CONICET, UTN, FRC, Córdoba, Argentina, 2021. Disponível em: <https://ria.utn.edu.ar/bitstream/handle/20.500.12272/6198/CADI_2021_Mansilla%20et%20al_b.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: setembro 2022.

MANYÀ, J. J. et al. Some peculiarities of conventional pyrolysis of several agricultural residues in a packed bed reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 9061–9070, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ie070811c>>. Acesso em: setembro 2022.

MANYÀ, J. J. Pyrolysis for biochar purposes: A review to establish current knowledge gaps and research needs. **Environmental Science & Technology**, v. 46, p. 7939-7954, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/es301029g>>. Acesso em: setembro 2022.

MAROTO, M. DE LA T. et al. Dry olive pomace gasification to obtain electrical energy in a downdraft gasifier. **WIT Transactions on Ecology and the Environment**, v. 247, p. 137–144, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.2495/WM200131>>. Acesso em: setembro 2022.

MAYER, F. D. et al. Gestão Energética, Econômica e Ambiental do Resíduo Casca de Arroz em Pequenas e Médias Agroindústrias de Arroz. **Xiii Simpep**, 2006. Disponível em: <www.simpep.feb.unesp.br/anais/anais_13/artigos/124.pdf>. Acesso em: setembro 2022.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, n.1, p. 37–46, 2002a. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3)>. Acesso em: setembro 2022.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 47–54, 2002b. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00119-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00119-5)>. Acesso em: setembro 2022.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2020**, Brasília, 2020. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-160/topico-168/Anu%C3%A1rio%20Estat%C3%ADstico%20de%20Energia%20El%C3%A9trica%202020.pdf>>. Acesso em: setembro 2022.

MIRANDA, I. Valorization of lignocellulosic residues from the olive oil industry by production of lignin, glucose and functional sugars. **Bioresource Technology**, v. 292, p. 121936, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2019.121936>>. Acesso em: setembro 2022.

MOK, W. S. L. et al. Formation of Charcoal from Biomass in a Sealed Reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 31, p. 1162–1166, 1992. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ie00004a027>>. Acesso em: setembro 2022.

MOORE, G. E. Cramming more components onto integrated circuits. **Electronics**, v.38(8), 1965. Disponível em: <https://hasler.ece.gatech.edu/Published_papers/Technology_overview/gordon_moore_1965_article.pdf>. Acesso em: setembro 2022.

NATARAJAN, E.; SUNDARAM, E. G. Pyrolysis of rice husk in a fixed bed reactor. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, v. 32, p. 504-508, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.5281/zenodo.1329272>>. Acesso em: setembro 2022.

NEUMANN, J. et al. Production and characterization of a new quality pyrolysis oil, char and syngas from digestate – Introducing the thermo-catalytic reforming process. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 137-142, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.11.022>>. Acesso em: setembro 2022.

NGUYEN, D. H. et al. Rice husk biochar and crop residue amendment in subtropical cropping soils: effect on biomass production, nitrogen use efficiency and greenhouse gas emissions. **Biology and Fertility of Soils**, v. 52, p. 261–270, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00374-015-1074-4>>. Acesso em: setembro 2022.

NIE, C. et al. Branched chain amino acids: beyond nutrition metabolism. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 19, n. 4, p. 954, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/ijms19040954>>. Acesso em: setembro 2022.

NOGUEIRA, T. Brasil só começou a produzir azeite há só uma década. **Folha de São Paulo**, 15 de fevereiro de 2021. Disponível em: <<https://www1.folha.uol.com.br/comida/2021/02/brasil-comecou-a-produzir-azeite-ha-so-uma-decada.shtml>>. Acesso em: setembro 2022.

NUNES, L. J. R. et al. Evaluation of the potential for energy recovery from olive oil industry waste: Thermochemical conversion technologies as fuel improvement methods. **Fuel**, v. 279, n. 1, p. 118536, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118536>>. Acesso em: setembro 2022.

OKEH, O. et al. Biogas production from rice husks generated from various rice mills in Ebonyi State, Nigeria. **Renewable Energy**, v. 62, p. 204–208. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.07.006>>. Acesso em: setembro 2022.

PAENPONG, C. et al. Effect of filter media size, mass flow rate and filtration stage number in a moving-bed granular filter on the yield and properties of bio-oil from fast pyrolysis of biomass. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 34-42, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.200>>. Acesso em: setembro 2022.

- PARASCANU, M. M. et al. Life cycle assessment of olive pomace valorisation through pyrolysis. **Renewable Energy**, v. 122, p. 589–601, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.02.027>>. Acesso em: setembro 2022.
- PASQUALONE, A. et al. Chemical and Molecular Characterization of Crude Oil Obtained by Olive-Pomace Recentrifugation. **Journal of Chemistry**, v. 2016, p. 7, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1155/2016/4347207>>. Acesso em: setembro 2022.
- PATTARA, C., Cappelletti, G.M. e Cichelli, A. Recovery and use of olive stones: Commodity, environmental and economic assessment, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 5, p. 1484–1489, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.01.018>>. Acesso em: setembro 2022.
- PAULA, L. E. R. Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. **Cerne**, v. 17, n. 2, p. 237-246, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0104-77602011000200012>>. Acesso em: setembro 2022.
- PAZ, A. et al. Valorization of exhausted olive pomace for the production of omega-3 fatty acids by *Cryptocodinium cohnii*. **Waste Management**, v. 118, p. 435–444, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.09.011>>. Acesso em: setembro 2022.
- PUY, N. et al. Valorisation of forestry waste by pyrolysis in an auger reactor. **Waste Management**, v. 31, n. 6, p. 1339–1349, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.01.020>>. Acesso em: setembro 2022.
- QI, Z. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy Conversion and Management**, v. 48, n. 1, p. 87–92, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.05.010>>. Acesso em: setembro 2022.
- QUISPE, I. et al. Energy potential from rice husk through direct combustion and fast pyrolysis: A review. **Waste Management**, 59, pp. 200–210, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.001>>. Acesso em: setembro 2022.
- REED, T. B. et al. **Handbook of Biomass Downdraft Gasifier Engine Systems**. Golden: CreateSpace Independent Publishing Platform, 1998.
- REGO, F. A. H. **Continuous slow pyrolysis of wheat straw in a screw reactor and use of the char for water decontamination**. 2021. 316 p. Tese (doutorado) - Aston University, Birmingham, 2021. Disponível em: <https://publications.aston.ac.uk/id/eprint/43440/1/REGO_FILIPE_ANTONIO_HENRIQUES_2021.pdf>. Acesso em: setembro 2022.
- RENDEIRO et al. **Combustão e Gasificação de Biomassa Sólida**. 2008. 1ª edição. Brasília, DF. Disponível em: <<https://livroaberto.ibict.br/handle/1/863>>. Acesso em: setembro 2022.

RIBEIRO, T. B. et al. Are olive pomace powders a safe source of bioactives and nutrients. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 101, n. 5, p. 1963–1978, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/jsfa.10812>>. Acesso em: setembro 2022.

RODRÍGUEZ, G. et al. Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 13, p. 5261–5269, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.027>>. Acesso em: setembro 2022.

RYAN, L., et al. Stimulating the use of biofuels in the European Union: Implications for climate change policy', **Energy Policy**, v. 34, n. 17, p. 3184–3194, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enpol.2005.06.010>>. Acesso em: setembro 2022.

SABALSAGARAY, B. S. **Levantamento de Produção de Resíduos Agro-Industriais e seu Potencial de Utilização na Indústria da Construção**. 149 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/3121/000332554.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: setembro 2022.

SAIDUR, R. et al. A review on biomass as a fuel for boilers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 5, p. 2262–2289, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.02.015>>. Acesso em: setembro 2022.

SAMORA, R. GranBio prevê dobrar capacidade de etanol 2G em Alagoas; avalia combustível de aviação. **Novacana**. 03 de junho de 2022. Disponível em: <<https://www.novacana.com/n/etanol/2-geracao-celulose/granbio-preve-dobrar-capacidade-etanol-2g-alagoas-avalia-combustivel-aviacao-030622>>. Acesso em: setembro 2022.

SANGINES, P. et al. Slow pyrolysis of olive stones in a rotary kiln: Chemical and energy characterization of solid, gas, and condensable products. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 7, n.4, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4923442>>. Acesso em: setembro 2022.

SANTOS, J. F. **Metodologia del analisis sectorial en el sistema agroalimentario, aplicada al subsector oleícola catalán: evaluación de la competitividad, el progreso tecnológico y la eficiencia económica empresarial**. 2002. 991p. Tese (doutorado) - Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Agrària, Universitat Politècnica de Catalunya, Lleida, 2002. Disponível em: <<https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/8371/Tjfs01de23.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: setembro 2022.

SEAPDR-RS - Secretaria de Agricultura, Pecuária e Desenvolvimento Rural RS. **Radiografia da agropecuária gaúcha**. 1ª edição. Porto Alegre, 2021. Disponível em: <<https://www.agricultura.rs.gov.br/radiografia-da-agropecuaria-gaucha>>. Acesso em: setembro 2022.

Secretaria de Minas e Energia do Rio Grande do Sul. **Atlas das Biomassas do Rio Grande do Sul para produção de biogás e metano**. 1ª edição. Lajeado, 2016. Disponível em: <<https://drive.google.com/file/d/1qpBbuhBsoX8YTHo1ZhbAFeFwPCAcXIPr/view>>. Acesso em: setembro 2022.

STELA, B. **Levantamento de Produção de Resíduos Agro-Industriais e seu Potencial de Utilização na Indústria da Construção**. Tese (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1998. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/3121>>. Acesso em: setembro 2022.

ŞENSÖZ, S. and Angin, D. Pyrolysis of safflower (*Charthamus tinctorius* L.) seed press cake in a fixed-bed reactor: Part 2. Structural characterization of pyrolysis bio-oils, **Bioresource Technology**, v. 99, n. 13, p. 5498–5504, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.004>>. Acesso em: setembro 2022.

SEYE, O. **Análise de ciclo de vida aplicada ao processo produtivo de cerâmica estrutural tendo como insumo energético capim elefante (*Pennisetum purpureum* Schaum)**. 167p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.47749/T/UNICAMP.2003.395745>>. Acesso em: setembro 2022.

SHARIFF, A. et al. Slow Pyrolysis of Oil Palm Empty Fruit Bunches for Biochar Production and Characterisation. **Journal of Physical Science**, v. 25, n. 2, p. 97–112, 2014. Disponível em: <<http://jps.usm.my/wp-content/uploads/2015/06/25-2-8.pdf>>. Acesso em: setembro 2022.

SILVA, M. J. M.; RUGGERO, P. A. **Efeitos da utilização da energia de biomassa sobre o Meio-Ambiente**. Disponível em: <<http://www.fem.unicamp.br/~em313/paginas/gaseif/gaseif.html>>. Acesso em: setembro 2022.

SILVA, R. L. & SILVA, A. M. P. Bioenergia da Biomassa Residual: Potencial Energético da Combustão da Casca de Arroz em Dourados-MS e Região, **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 5, n. 1, p. 91-105, 2016. Disponível em: <<https://revistas.ufpr.br/rber/article/view/43916>>. Acesso em: setembro 2022.

SOLAR J. et al. Influence of temperature and residence time in the pyrolysis of woody biomass waste in a continuous screw reactor. **Biomass and Bioenergy**, v. 95, p. 416–423, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.07.004>>. Acesso em: setembro 2022.

SOUZA, R. Nova usina de biomassa será construída no estado do Rio Grande do Sul. Cerca de 100 novos empregos serão abertos e R\$ 50 milhões investidos. **CPG Click Petróleo e Gás**. 21 de junho de 2021. Disponível em: <<https://clickpetroleoegas.com.br/nova-usina-de-biomassa-sera-construida-no-estado-do-rio-grande-do-sul-cerca-de-100-novos-empregos-serao-abertos-e-r-50-milhoes-investidos/>>. Acesso em: setembro 2022.

SOUZA, S. N. M. DE et al. Potencial de geração de bioeletricidade com casca de arroz no Brasil. **Cultivando o Saber**, v. 5, n. 1, p. 1–8, 2012. Disponível em: <<https://cultivandosaber.fag.edu.br/index.php/cultivando/issue/view/25>>. Acesso em: setembro 2022.

STASSEN, H. E. **Small-Scale Biomass Gasifiers for Heat and Power: A Global Review**. Washington, D.C.: World Bank Technical Paper, 1995. 61 p.

STENSENG, M. et al. Investigation of biomass pyrolysis by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 58, n. 1, p. 765–780, 2001. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00200-X](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00200-X)>. Acesso em: setembro 2022.

SUGIMOTO, L. Máquina produz “lenha ecológica”. *Jornal da Unicamp*. 27 de agosto de 2012. Disponível em: <<https://www.unicamp.br/unicamp/noticias/2012/08/30/maquina-produz-lenha-ecologica>>. Acesso em setembro 2022.

SUTTIBAK, S. et al. Production of bio-oil via fast pyrolysis of cassava rhizome in a fluidised-bed reactor. **Energy Procedia**, v. 14, p. 668-673, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.12.993>>. Acesso em: setembro 2022.

THE BUSINESS RESEARCH COMPANY. **Biomass Electricity Market 2022 - By Feedstock (Solid Biomass, Biogas, Municipal Solid Waste, Liquid Biomass), By End-User (Household, Industrial, Government), By Technology (Anaerobic Digestion, Combustion, Co-Firing, Gasification, Landfill Gas), And By Region, Opportunities And Strategies – Global Forecast To 2030**. 2022. 205 p. Disponível em: <<https://www.thebusinessresearchcompany.com/report/biomass-electricity-global-market>>. Acesso em: setembro 2022.

TIMPANARO, G. et al. Prickly pear for biogas production: technical economic validation of a biogas power installation in an area with a high prevalence of cacti in Italy. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 15, n. 3, p. 615-636, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/bbb.2190>>. Acesso em: setembro 2022

TRIDGE. **Tridge Trade Data**. Disponível em: <<https://www.tridge.com/trades/data?code=1509&flow=e>>. Acesso em: setembro 2022

TRIPATHI, M. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 467–481, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.122>>. Acesso em: setembro 2022.

TSAI, W. T. et al. Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 1, p. 22-28, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.12.005>>. Acesso em: setembro 2022.

TSIVAS, D. et al. Monitoring of a III-Phase Olive Pomace Composting Process Using the CIELAB Colorimetric Method. **Waste and Biomass Valorization**, v. 12, p. 5029-5039, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s12649-021-01363-8>>. Acesso em: setembro 2022.

USDA - United States Department of Agriculture. Rice Imports, Production, Consumption, and Stocks. **Production, Supply and Distribution - PSD online**. 2020. Disponível em: <<https://apps.fas.usda.gov/psdonline/app/index.html#/app/downloads>>. Acesso em: setembro 2022.

USINA TERMELÉTRICA MOVIDA À CASCA DE ARROZ É INAUGURADA EM SÃO BORJA, NO RIO GRANDE DO SUL. **TNPETRÓLEO**, 31 de maio de 2012. Disponível em: <[https://tnpetroleo.com.br/noticia/usina-termeletrica-movida-a-casca-de-arroz-e-inaugurada-em-sao-borja-no-rio-grande-do-sul/#:~:text=Visualiza%C3%A7%C3%B5es%3A%20274-,Na%20%C3%BAltima%20sexta%2Dfeira%20\(25%2F05\)%2C%20foi,MPC%20Bionergie%20Brasilien%20GmbH%20%26%20Co](https://tnpetroleo.com.br/noticia/usina-termeletrica-movida-a-casca-de-arroz-e-inaugurada-em-sao-borja-no-rio-grande-do-sul/#:~:text=Visualiza%C3%A7%C3%B5es%3A%20274-,Na%20%C3%BAltima%20sexta%2Dfeira%20(25%2F05)%2C%20foi,MPC%20Bionergie%20Brasilien%20GmbH%20%26%20Co)>. Acesso em: setembro 2022.

UZUN, B. B. et al. Rapid Pyrolysis of Olive Residue. 1. Effect of Heat and Mass Transfer Limitations on Product Yields and Bio-oil Compositions. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 3, p. 1768-1776, 2007. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef060171a>>. Acesso em: setembro 2022.

VÁRHEGYI, G. et al. Kinetics of the thermal decomposition of cellulose in sealed vessels at elevated pressures. Effects of the presence of water on the reaction mechanism. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 26, n. 3, p. 159–174, 1993. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0165-2370\(93\)80064-7](https://doi.org/10.1016/0165-2370(93)80064-7)>. Acesso em: setembro 2022.

VIEIRA, F. R. **Estudo experimental da pirólise lenta da casca de arroz em reator de leito fixo**. 2018. 92p. Dissertação (mestrado) em Engenharia Mecânica - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA, Guaratinguetá, 2018. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/153632/vieira_fr_me_guara.pdf?sequence=3>. Acesso em: setembro 2022.

VITAL, A. Raízen quer ter 20 plantas de Etanol 2G até 2030. **Jornal Cana**. 19 de maio de 2022. Disponível em: <<https://jornalcana.com.br/raizen-quer-ter-20-plantas-de-etanol-2g-ate-2030/>>. Acesso em: setembro 2022.

VITALI, F. et al. Agricultural waste as household fuel: Techno-economic assessment of a new rice-husk cookstove for developing countries, **Waste Management**, v. 33(12), p. 2762–2770, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.08.026>>. Acesso em: setembro 2022.

VOLPE M. et al. Sustainable production of bio-combustibles from pyrolysis of agro-industrial wastes. **Sustainability**, v. 6, n. 11, p. 7866–7882, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/su6117866>>. Acesso em: setembro 2022.

WANG, C. et al. Direct conversion of biomass to biopetroleum at low temperature. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 78, n.2, p. 438–444, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.10.016>>. Acesso em: setembro 2022.

WANG, L. et al. Sintering behavior of agricultural residues ashes and effects of additives. **Energy and Fuels**, v. 26, n. 9, p. 5917–5929, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ef3004366>>. Acesso em: setembro 2022.

WANG, L. et al. Is elevated pressure required to achieve a high fixed-carbon yield of charcoal from biomass? Part 2: The importance of particle size. **Energy and Fuels**, v. 27, n. 4, p. 2146–2156, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ef400041h>>. Acesso em: setembro 2022.

WANG, S. et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism : A state-of-the-art review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 62, p. 33–86, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.peccs.2017.05.004>>. Acesso em: setembro 2022.

WESTERHOF, R. J. M. et al. Controlling the water content of biomass fast pyrolysis oil. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 9238–9247, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ie070684k>>. Acesso em: setembro 2022.

XIONG, Z. et al. Effects of heating rate on the evolution of bio oil during its pyrolysis. **Energy Conversion and Management**, v. 163, p. 420–427, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.078>>. Acesso em: setembro 2022.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12, p. 1781–1788, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>>. Acesso em: setembro 2022.

YANG, H. et al. Application of biomass pyrolytic polygeneration technology using retort reactors. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 64–71, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.107>>. Acesso em: setembro 2022.

YANG, Y. et al. Combined heat and power from the intermediate pyrolysis of biomass materials : performance , economics and environmental impact. **Applied Energy**, v. 191, p. 639–652, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.02.004>>. Acesso em: setembro 2022.

YE, L. et al. Properties of biochar obtained from pyrolysis of bamboo shoot shell. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 114, p. 172–178, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.05.016>>. Acesso em: setembro 2022.

YU, Y. et al. Pyrolysis of Rice Husk and Corn Stalk in Auger Reactor. 1. Characterization of Char and Gas at Various Temperatures. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 12, p. 10568–10574, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02276>>. Acesso em: setembro 2022.

ZABANIOTOU, A. et al. Experimental study of pyrolysis for potential energy, hydrogen and carbon material production from lignocellulosic biomass. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 10, p. 2433-2444, 2008. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.02.080>>. Acesso em: setembro 2022.

ZHAO, L. et al. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. **Journal of Hazardous Materials**, v. 256, p. 1–9, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.015>>. Acesso em: setembro 2022.

ZHANG, S. 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**, v. 199, p. 352–361, 2016a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.110>>. Acesso em: setembro 2022.

ZHANG, S. 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**, v. 119, p. 217-223, 2016b. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.03.002>>. Acesso em: setembro 2022.

ZHANG, S. 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**, v. 30, n. 4, p. 3030–3037, 2016c. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02968>>. Acesso em: setembro 2022.

ZHENG, J.L. Pyrolysis oil from fast pyrolysis of maize stalk. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 83, n. 2, p. 205–212, 2008. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.08.005>>. Acesso em: setembro 2022.

ZHENG, J. Bio-oil from fast pyrolysis of rice husk: Yields and related properties and improvement of the pyrolysis system. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 80, p. 30-35, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.12.030>>. Acesso em: setembro 2022.

ZHU, Y. et al. Ash Fusion Characteristics and Transformation Behaviors during Bamboo Combustion in Comparison with Straw and Poplar. **Energy & Fuels**, v. 32, n. 4, p. 5244-5251, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00371>>. Acesso em: setembro 2022.