

UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS  
UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA  
NÍVEL MESTRADO

SUELLEN BRASIL SCHRÖPFER

INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DA PIRÓLISE À VÁCUO DA  
CASCA DE ARROZ NAS CARACTERÍSTICAS DO BIOCARVÃO

São Leopoldo

2018

SUELLEN BRASIL SCHRÖPFER

INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DA PIRÓLISE À VÁCUO DA  
CASCA DE ARROZ NAS CARACTERÍSTICAS DO BIOCARVÃO

Dissertação apresentada como pré-requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UNISINOS.

Orientador: Prof.<sup>o</sup> Dr. Paulo Roberto Wander

Coorientador: Dr Marcos Klunk

Banca Examinadora:

Prof.<sup>a</sup> Dra. Janice da Silva

Prof.<sup>a</sup> Dra. Regina Célia Espinosa Modolo

Dra. Daniele Perondi

São Leopoldo

2018

S382i Schröpfer, Suellen Brasil.

Influência das condições de operação da pirólise à vácuo da casca de arroz nas características do biocarvão / Suellen Brasil Schröpfer – 2018.

71 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2018.

“Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Wander  
Coorientador Prof. Dr. Marcos Klunk ”

1. Biocarvão. 2. Casca de arroz. 3. Indústria. 4. Pirólise à vácuo. 5. Brasil I. Título.

CDU 621

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
(Silvana Teresinha Dornelles Studzinski – CRB 10/2524)

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, gostaria de agradecer à Deus por me proporcionar força e motivação para desenvolver todas as etapas necessárias para a conclusão deste mestrado.

Agradeço à minha família, ao meu noivo e à família de meu noivo pelo apoio em todos os dias que eu precisava estudar, por entenderem quando não pude me fazer presente e, principalmente quando eu estava com um péssimo humor por não estar “rendendo” quanto eu gostaria.

Agradeço ao meu orientador Paulo pelas conversas para tentar entender qual seria o melhor caminho para desenvolver a pesquisa e, pelas diversas revisões e dicas em meu trabalho.

Agradeço ao meu coorientador Marcos, que sem a ajuda eu não teria finalizado a pesquisa no tempo previsto e também, pelas revisões e dicas em minha dissertação.

Agradeço ao professor Dr. Marcelo Godinho e a Dra. Daniele Perondi, que auxiliaram muito no início de minha pesquisa, me ajudando a entender diversos fatores e principalmente, por disponibilizarem seu tempo e laboratórios na Universidade de Caxias do Sul (UCS).

Agradeço ao professor Carlos de Moraes, por auxiliar nas necessidades que possuí para coleta de resultados e também, para utilização de algumas dependências da UNISINOS.

Agradeço à todos os “anjos” que de alguma forma me auxiliaram durante a realização da pesquisa.

Agradeço à UNISINOS e a CAPES por tornarem possível este sonho, uma vez que o presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

A Organização das Nações Unidas (ONU) afirma que até 2050 a população mundial atingirá o número de 9,7 bilhões de pessoas, o que aumentará a demanda de energia e a necessidade de ampliação da produção agrícola. Para tanto, será necessário manter um equilíbrio entre as plantações, a fim de que o setor agrícola possa suprir tanto a indústria de combustíveis alternativos, como o ramo alimentício. O arroz é uma das principais culturas plantadas no Brasil e, gera de 20 a 30% do seu peso em casca de arroz, um resíduo sólido agroindustrial com potencial de aplicabilidade na indústria e uma importante fonte de produção de calor. A casca de arroz pode ser convertida em fonte energética por meio de técnicas de decomposição termoquímica, sendo a pirólise à vácuo um destes métodos. Durante a conversão energética da biomassa são produzidos bio-óleo, gás não-condensável e biocarvão. Este último é um material sólido com alto teor de carbono, que pode ser utilizado como combustível, insumo para produção de produtos químicos, agente condicionador de solo e para diversas outras aplicações. Esta pesquisa teve como objetivo estudar a influência dos parâmetros de operação da pirólise à vácuo na produção de biocarvão a partir da casca de arroz (BCA). Os parâmetros avaliados foram: temperatura máxima de operação (400, 550 e 700 °C), taxa de aquecimento (5 e 20 °C min<sup>-1</sup>) e tempo de residência da biomassa no reator (5 e 30 minutos). O rendimento médio obtido de BCA foi de 60%, sendo que a temperatura máxima foi o parâmetro de operação que causou maior efeito na produção de biocarvão. A média dos teores de cinzas, carbono fixo e matéria volátil presentes nos biocarvões foram de 51, 22 e 19 %, respectivamente. Em geral, os BCAs apresentaram um comportamento próximo à neutralidade (6,0 - 7,5) com uma condutividade elétrica variando de 21 a 44 µS/cm.

**Palavras-chave:** Casca de arroz; Pirólise à vácuo; Biocarvão da casca de arroz.

## ABSTRACT

The United Nations (UN) says that by 2050 the world population will reach 9.7 billion people, which will increase energy demand and the need to expand agricultural production. Therefore, it will be necessary to maintain a balance in agricultural production, in order that the sector can supply both the alternative fuels and the food industries. Rice is one of the main crops planted in Brazil and generates from 20 to 30% of its weight in rice husks. The rice husk is an agro-industrial residue with potential of applicability in the industry and an important source of heat production. Rice husk can be converted into an energy source by means of thermochemical decomposition techniques, with vacuum pyrolysis being one of these methods. When converted to an energy source through vacuum pyrolysis, it generates biochar, non-condensable gases and biooil. Biochar is a solid material with high carbon content, which can be used as fuel, input for producing chemicals, soil conditioning agent and other industrial applications. This research aimed to study the influence of vacuum pyrolysis operation parameters on the production of rice husk biochar (RHB). The parameters evaluated were: maximum operating temperature (400, 550 and 700 °C), heating rate (5 and 20 °C/min) and residence time of biomass into reactor (5 and 30 minutes). The average yield obtained from RHB was 60%, and the maximum operation temperature was the variable that most influenced the results. The average mass fractions of ash, fixed carbon and volatile matter present in the biochars were 51%, 22% and 19%, respectively. In general, the RHBs presented a close to neutrality (6.0-7.5) behavior and a conductivity ranging from 21 to 44  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

**Keywords:** Rice Husk; Pyrolysis; rice husk biochar.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Percentual mundial total do fornecimento de energia primária (Dados de 2016) .....	10
Figura 2 - Processos de conversão de biomassa e seus resultantes.....	12
Figura 3 - Estrutura física do arroz .....	16
Figura 4 - Visão exterior da mufla .....	32
Figura 5 - Visão interior da mufla .....	32
Figura 6 - Fluxograma do processo de pirólise à vácuo.....	33
Figura 7 - TGA da amostra de casca de arroz .....	42
Figura 8 - Rendimento de biocarvão da casca de arroz.....	43
Figura 9 - Relação rendimento x tempo total de pirólise à vácuo.....	46
Figura 10 - Casca de arroz (a), biocarvão (b) e cinzas do biocarvão (c).....	48
Figura 11 - Espectros de FTIR .....	52

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades da Casca de arroz.....	17
Tabela 2 - Características do processo de subclasses de pirólise .....	21
Tabela 3 – Compilação de dados teóricos do BCA. ....	24
Tabela 4 - Referências bibliográficas de apoio.....	27
Tabela 5 - Definição dos grupos e seus respectivos parâmetros de obtenção de biocarvão.....	34
Tabela 6 - Análise imediata da casca de arroz.....	39
Tabela 7 - FRX da casca de arroz.....	41
Tabela 8 - Testes de efeitos entre sujeitos - ANOVA .....	44
Tabela 9 - Teste de posterioridade (efeito sobre o rendimento).....	45
Tabela 10 - Análise imediata do BCA.....	47
Tabela 11 - Análise imediata teórica do BCA de pirólise à vácuo .....	49
Tabela 12 - Resultados de pH e condutividade elétrica dos BCA .....	50
Tabela 13 - espectrometria de fluorescência de raios-x .....	54

## SUMÁRIO

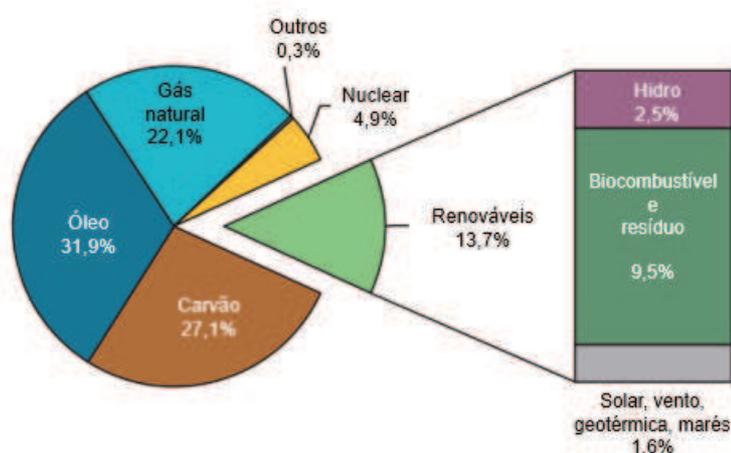
<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>10</b>
<b>2.</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>14</b>
2.1.	RESÍDUOS DA AGRICULTURA COMO FONTE ENERGÉTICA	14
2.1.1.	<i>Casca de arroz</i>	16
2.2.	TECNOLOGIAS PARA CONVERSÃO DA BIOMASSA	18
2.2.1.	<i>Combustão direta</i>	18
2.2.2.	<i>Gaseificação</i>	19
2.2.3.	<i>Pirólise</i>	19
2.3.	BIOCARVÃO DA CASCA DE ARROZ (BCA)	23
2.4.	ESTUDOS SOBRE A PIRÓLISE DE BIOMASSA	25
2.5.	ESTUDOS SOBRE A PIRÓLISE À VÁCUO DE BIOMASSA	27
<b>3.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>31</b>
3.1.	PIRÓLISE À VÁCUO DA CASCA DE ARROZ	31
3.2.	CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE ARROZ E DO BIOCARVÃO	34
3.2.1.	<i>Determinação da análise imediata</i>	34
3.2.2.	<i>Determinação do pH e condutividade elétrica do BCA</i>	37
3.2.3.	<i>Análise de FTIR-ATR, FRX, poder calorífico e TGA</i>	37
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>39</b>
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE ARROZ	39
4.1.1.	<i>Análise imediata</i>	39
4.1.2.	<i>FRX</i>	40
4.1.3.	<i>TGA e Poder calorífico</i>	41
4.2.	CARACTERIZAÇÃO DO BCA	43
4.2.1.	<i>Rendimento</i>	43
4.2.2.	<i>Análise Imediata</i>	46
4.2.3.	<i>pH e condutividade elétrica</i>	50
4.2.4.	<i>FTIR-ATR</i>	52
4.3.	<i>FRX</i>	54
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>56</b>
	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>58</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>59</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A população mundial está crescendo constantemente e segundo relatório publicado pelas Nações Unidas, se espera que até 2050 a sociedade atinja o número de 9,7 bilhões de pessoas. Como consequência, haverá o aumento na demanda de energia além da necessidade de expansão da produção agrícola. Atualmente, a maior fonte de energia são os combustíveis fósseis e sabe-se que este tipo de combustível possui estoques limitados. Além da crescente demanda de energia devido ao aumento populacional, o setor agrícola também terá que sofrer adaptações a fim de acompanhar o consumo cada vez maior de alimentos (BISWAS et al., 2014; HOBBS; SAYRE; GUPTA, 2008; UN, [2018?]).

Atualmente, muitos países estão investindo em ações para tornar significativa a proporção de consumo de energia alternativa de fontes renováveis, em suas matrizes energéticas. Os motivos para esses esforços são: (a) reduzir a dependência energética dos países consumidores para com os países exportadores; (b) reduzir a utilização de derivados de petróleo, devido a disponibilidade limitada dos combustíveis fósseis e pela sua influência na emissão de gases de efeito estufa (GEE), responsáveis pelo aquecimento global e pelas mudanças climáticas observadas até agora (CORTEZ; LORA; AYARZA, 2008; LIM et al., 2012; MADANAYAKE et al, 2017).

Figura 1- Percentual mundial total do fornecimento de energia primária (Dados de 2016)



Fonte – Adaptado da Agência Internacional de energia (IEA, 2018)

Como pode ser visto na Figura 1, baseada em dados da Agência Internacional de Energia – IEA, referente ao ano de 2016, 81,5% do consumo mundial de energia

primária foi oriundo do uso de combustíveis fósseis, demonstrando assim a dependência que os processos atuais possuem deste tipo de combustível. Do total, apenas 13,7% foi proveniente do consumo de fontes renováveis, sendo que deste último dado, 9,5% foram provenientes da utilização de biocombustíveis e resíduos. O Brasil foi citado como o país que mais utilizou biomassa para geração de energia no mundo, com produção média de energia primária baseada em fontes renováveis (principalmente hidrelétrica e biomassa) representando 16% do consumo mundial total (IEA, 2013). Os dados apresentados reforçam a importância de estudar mais profundamente a utilização de fontes energéticas alternativas, visto essas serem obtidas de matrizes encontradas em abundância nos processos diários e pouco - ou de forma insuficiente - exploradas (EPE, 2016; IEA, 2017).

Frente à problemática apresentada, ao longo dos últimos anos diversas pesquisas foram desenvolvidas a fim de buscar alternativas para a complementação ou até mesmo a substituição dos derivados do petróleo como principal fonte energética. Assim, a biomassa aparece como uma opção atraente de combustível, apresentando aspectos positivos no campo econômico, ambiental, político e social (FERNÁNDEZ et al, 2012; GARCÍA et al, 2012).

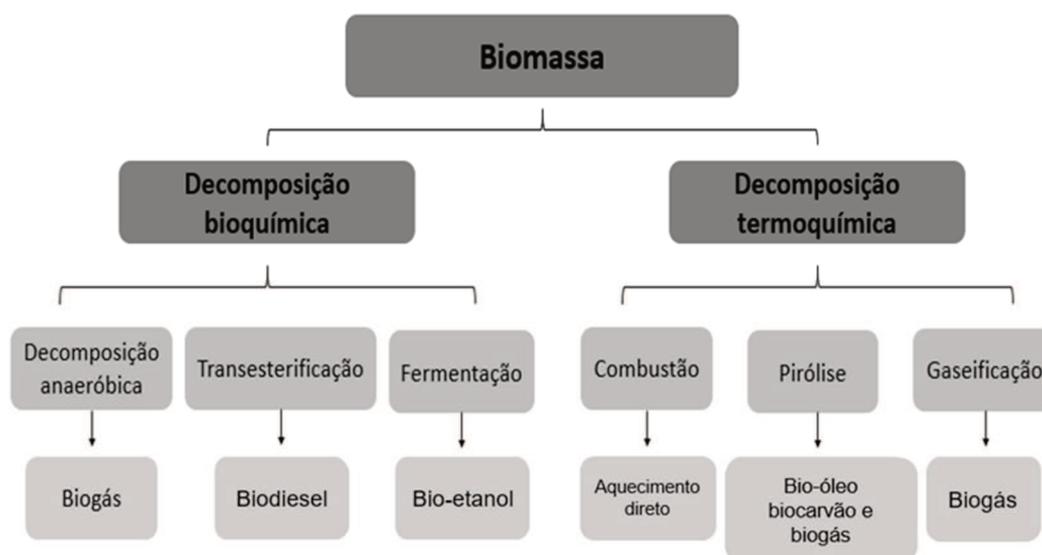
Biomassa é toda matéria orgânica de origem florestal, agrícola, industrial, animal ou urbana utilizada como fonte de energia, como por exemplo restos de madeira, carvão vegetal, bagaço de cana de açúcar e restos de alimentos. O arroz é o segundo produto agrícola mais importante do mundo, sua produção mundial anual é de aproximadamente 134 milhões de toneladas, sendo que a produção arrozeira gera uma grande quantidade de resíduos sólidos, como palha e casca de arroz. Estes resíduos agrícolas são pouco utilizados para a obtenção de energia nos países considerados em desenvolvimento (BRASIL, 2016; COLTRO et al, 2017; LSPA, 2017).

Existem diversas tecnologias, reconhecidas por sua eficiência quando aplicadas para conversão de resíduo em energia, que podem utilizar biomassa de modo individual ou em conjunto com algum outro combustível, esta última também conhecida como co-queima (MADANAYAKE et al, 2017). Uma dessas tecnologias é a pirólise, que é um método de conversão, baseada na degradação térmica da matéria-prima por meio de aquecimento com altas temperaturas e, em ambiente inerte ou com mínima quantidade de oxigênio. A pirólise favorece a obtenção de produtos

de maior valor agregado a partir de recursos naturais, pois a partir dela é possível gerar três produtos – gás não-condensável (GNC), bio-óleo e biocarvão, sendo considerada a tecnologia que resulta em mais opções de subprodutos dentre outras tecnologias de conversão termoquímica (MASEK et al., 2013; TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016).

A Figura 2 apresenta a categorização dos processos de conversão de biomassa, os tipos de processos existentes e o produto resultante de cada um dos processos. É possível perceber que um produto pode ser obtido em mais de uma tecnologia e o que define qual tecnologia será utilizada é produto que se pretende obter. (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008).

Figura 2 - Processos de conversão de biomassa e seus resultantes.



Fonte: Adaptado de Naqvi et al., 2018

O objetivo geral deste trabalho é avaliar os parâmetros de temperatura máxima, tempo de residência da biomassa no reator e taxa de aquecimento do reator, na pirólise à vácuo da casca de arroz, com a finalidade de utilizar o biocarvão resultante deste processo de conversão como substrato para condicionamento do solo.

Para o desenvolvimento desta pesquisa foram determinados como objetivos específicos: (1) verificar a influência do tempo de residência da biomassa no reator nas características do biocarvão resultante da pirólise à vácuo da casca de arroz, (2) verificar a influência da temperatura máxima nas características do biocarvão resultante da pirólise à vácuo da casca de arroz e (3) verificar a influência da taxa de

aquecimento nas características do biocarvão resultante da pirólise à vácuo da casca de arroz.

A escolha desta linha de pesquisa baseia-se na responsabilidade ambiental, pois de acordo com a Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei 12.305/10), é obrigatório que a empresa seja responsável pela destinação ambientalmente adequada dos rejeitos gerados ou a reciclagem/reutilização, quando aplicável. Sendo assim, as justificativas adotadas são: a utilização do produto sólido gerado para obtenção de energia alternativa para consumo dentro da própria empresa, evitando gastos elevados com disposição de resíduos e aumentando a proporção de consumo de fontes renováveis na matriz energética nacional.

O trabalho se estruturará da seguinte maneira:

- O Capítulo 1 apresenta uma breve contextualização do tema, seguida da apresentação dos objetivos (geral e específicos) e, finalizando com a justificativa da escolha do mesmo;
- O Capítulo 2 aborda a revisão bibliográfica sobre os tópicos principais à serem conhecidos, a fim de estruturar uma base de entendimento sobre todos os fatores envolvidos para atingir os objetivos propostos;
- O Capítulo 3 apresenta os materiais necessários para o desenvolvimento da pesquisa e dos métodos aplicados;
- O Capítulo 4 apresenta e discute, com base em referências bibliográficas, os resultados obtidos ao longo do desenvolvimento da pesquisa;
- O Capítulo 5 finaliza o trabalho com as conclusões obtidas frente à discussão dos resultados apresentadas no Capítulo 4.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo serão abordados os temas pertinentes para a elaboração do trabalho, que servirão de base para a interpretação dos resultados e para a obtenção da conclusão final.

Será realizada uma revisão das bibliografias existentes, iniciando pela casca de arroz – insumo principal da pesquisa-, seguido da apresentação do método escolhido para a conversão térmica da biomassa até o estudo das utilidades e características dos produtos oriundos do processo de conversão.

### 2.1. RESÍDUOS DA AGRICULTURA COMO FONTE ENERGÉTICA

A economia brasileira é fortemente dependente dos setores de produção florestal e agrícola, sendo esta última uma das maiores do mundo, apresentando condições favoráveis para que, futuramente, seja expandida de forma sustentável (DA SILVA et al., 2018). As principais culturas de cereais, leguminosas e oleaginosas plantadas no Brasil são cana-de-açúcar, soja, milho, mandioca, laranja, arroz, algodão e trigo, em ordem de quantidade de produção, sendo que a produção brasileira de cana-de-açúcar ocupa o primeiro lugar na produção mundial (BRASIL, [2018?], 2017; FAO, 2017).

O setor agrícola, além de suprir o ramo alimentício pode também fornecer insumos para a indústria produtiva de combustíveis líquidos alternativos, como por exemplo, o etanol e o biodiesel, ou para a geração de energia térmica por queima direta. Entretanto, é importante existir um equilíbrio entre a plantação para fins alimentares e as plantações de culturas para fins energéticos. Desta forma, diversos estudos apontam o grande potencial combustível a partir dos resíduos sólidos da agricultura (DA SILVA et al., 2018).

A biomassa é uma fonte promissora de energia renovável que está sendo cada vez mais utilizada no mundo. O Brasil possui potencial para a implantação em larga escala de processos sustentáveis que visam aumentar a participação do resíduo agrícola na matriz energética. Para tanto, se fazem necessários investimentos em novas tecnologias e o aperfeiçoamento dos processos existentes, como forma de aumentar a eficiência e a qualidade da combustão direta, dos tratamentos físicos e químicos da biomassa e das rotas de conversão.

As tecnologias de tratamento da biomassa, por meio do processamento térmico ou bioquímico, podem alterar significativamente suas propriedades, tornando-a um material de maior valor agregado, como por exemplo, torrefação, gaseificação, pirólise e produção de biocombustíveis (KHAN et al., 2009; DA SILVA et al., 2018). SHAFIE et al. (2012) realizaram um estudo sobre a geração de energia com base em biomassas disponíveis na Malásia através dos métodos de pirólise, gaseificação e combustão direta. As biomassas reportadas foram palma, bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz, coco, cacau, tabaco, café, abacaxi, pimenta, chá e resíduo de madeira. Foi concluído que as biomassas com maior potencial para a região é a fibra e casca de palma e restos de frutas, pois são abundantes resíduos industriais e agrícolas do País. Por sua vez, McHenry (2009) pirolisou resíduos lenhosos para a geração de biocarvão e energia e, concluiu que a prática trouxe diversos benefícios, como geração de energia renovável, obtenção de biocombustíveis (líquidos, gasosos e sólidos) e aplicação do biocarvão no solo para sequestro de carbono.

Entre os pontos favoráveis ao uso de resíduos agrícolas estão os fatos de que são uma opção alternativa baseada em carbono e devido à sua abundância, podem ser utilizados em qualquer parte do mundo. Também é uma fonte de energia alternativa que pode ser convertida em combustível nas formas líquida, sólida e gasosa. Outra vantagem para a utilização da biomassa como fonte energética é a redução da poluição por meio da emissão de gases de efeito estufa, pois a biomassa possui impacto neutro de carbono (a quantidade de dióxido de carbono absorvido durante o crescimento é proporcional à quantidade emitida na combustão) e também a conversão térmica evita as emissões de gás metano gerado pela decomposição da matéria orgânica, oferecendo assim uma proteção maior ao meio ambiente (SAMI; ANNAMALAI; WOOLDRIDGE, 2001; DEMIRBAS, 2002; KHAN et al., 2009; FOGARASI; CORMOS, 2017).

Por outro lado, como ponto negativo está o fato de que a biomassa está disponível em diversas formas e devido a isso consiste em um insumo complexo e de difícil adaptação nos processos industriais. A presença de umidade, cloro, de altos percentuais de álcalis e teor de cinzas, tornam necessárias adaptações nas tecnologias de conversão para cada tipo de insumo utilizado. As cinzas são um resíduo da combustão e um problema ambiental e econômico de grande relevância, já que os custos de transporte e disposição em aterros sanitários das cinzas são

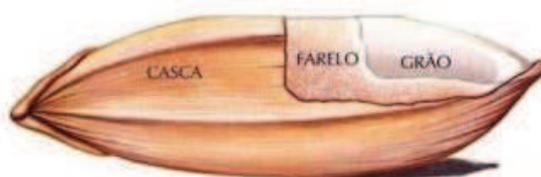
geralmente elevados. Em vista disso, constata-se a necessidade do desenvolvimento de um método viável de utilização deste subproduto (IEA, 2013; CABRERA et al., 2014; KHAN et al., 2009; TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016; FUKASAWA et al., 2017; ROSALES et al., 2017).

### 2.1.1. Casca de arroz

O Estado do Rio Grande do Sul (RS) é o maior produtor de arroz do Brasil, sendo responsável, por aproximadamente 70% da produção nacional deste produto nos anos de 2016 e 2017, consecutivamente (BRASIL, 2016; LSPA, 2017).

A casca do arroz (CA) é considerada o principal resíduo agroindustrial da indústria arroseira, no caso, um subproduto dos processos de beneficiamento que ocorrem após a colheita (MAYER et al., 2006; FERNANDES et al., 2016). A Figura 3 apresenta a estrutura física do arroz e fornece uma ideia de proporção de cada um dos seus constituintes. A casca representa de 20 a 33% em massa do arroz colhido e possui densidade em torno de 100 a 150 kg m<sup>-3</sup>, com base em uma comparação dos dados obtidos em pesquisas de diversos autores realizada por Lim et al (2012) e por resultados obtidos por Coltro et al., (2017).

Figura 3 - Estrutura física do arroz



Fonte: Fumacense alimentos, [2018?].

A CA é composta principalmente por sílica, matéria orgânica (celulose, hemicelulose e lignina) e outros compostos minerais (como óxido de potássio, óxido fosfórico, óxido de cálcio, magnésio, ferro e sódio). Devido às características da CA, conforme pode ser verificado na Tabela 1, como: alta quantidade de matéria volátil, alto teor de cinzas e razoável poder calorífico, aproximadamente 16 MJ/kg, a tornam um resíduo com potencial de aplicabilidade na indústria. A Tabela 1 apresenta as faixas de valores encontradas para cada propriedade, com base em diversos autores (ARMESTO et al., 2002; LIM et al., 2012; ALVAREZ et al., 2014; SOLTANI et al., 2015; WANG et al., 2016a).

Essa biomassa - que não é comumente utilizada como alimentação animal ou adubo, por possuir baixo valor nutricional - é considerada uma importante fonte de energia renovável e, por este motivo é comum o seu uso como combustível para geração de energia, seja para produção de calor, como para a utilização do vapor na geração de energia elétrica (FONSECA et al., 1983; HOFFMANN et al., 2002; MARSHALL; WADSWORTH, 1994).

Tabela 1 - Propriedades da Casca de arroz

Análise imediata (%)				Análise elementar (%)				
Teor de cinzas	Teor de umidade	Carbono fixo	Matéria volátil	C	H	O	N	S
15-20	6,5-10,61	10-23,84	60-70	27-46	2-6	32-45	0,2-4,6	0,1-0,2

Fonte: MORAIS et al., 2006; SOLTANI et al., 2015; ZHAI et al., 2016; WANG et al., 2016a; THAKKAR et al., 2016; GARCÍA et al., 2012; ALVAREZ et al., 2014; LIM et al., 2012;

Após a colheita e o descascamento, o arroz é seco para retirada de parte da umidade, garantindo assim uma armazenagem segura, evitando a fermentação do grão e propagação de pragas. De forma geral, a secagem ocorre de forma mecânica, com a utilização de equipamentos alimentados com lenha ou casca de arroz, que geram vapores quentes devido à queima, reduzindo a umidade do grão para os padrões aceitáveis de 10% de umidade. A queima da biomassa para o processo de secagem normalmente é realizada em caldeiras de baixa eficiência com valores em torno de 63% (UFRGS, [2018?]; EPA, 2003; COLTRO et al., 2017).

A composição elementar da casca de arroz possui grande influência na formação do biocarvão, podendo ocorrer a redução da eficiência ou mesmo tornando mais complicado o processo de conversão da biomassa em fonte energética. O alto teor de componentes inorgânicos (potássio, sódio, fósforo e outros) pode ser responsável por emissões tóxicas e causar problemas críticos de incrustações de cinzas no equipamento de combustão, que em altas temperaturas causam corrosões severas e diminuem a transferência de calor. Outros problemas que podem afetar a operação devido à composição da CA são as reações indesejáveis na câmara de combustão devido à presença de altos teores de metais combinados com elementos combustíveis (sílica e enxofre) e cloro, este último podendo acarretar na corrosão do equipamento (DEMIRBAS, 2002; KHAN et al., 2009).

## 2.2. TECNOLOGIAS PARA CONVERSÃO DA BIOMASSA

Frente às preocupações ambientais e econômicas advindas da utilização crescente de combustíveis fósseis, uma série de metodologias atraentes de combustão direta e combustão de biomassa conjunta com carvão foram propostas (SAMI; ANNAMALAI; WOOLDRIDGE, 2001; STELT et al., 2011).

A biomassa pode ser convertida em energia por meio de processos de decomposição bioquímicos e termoquímicos. A decomposição bioquímica consiste na transformação da biomassa em produtos de valor agregado, como gás não-condensável, bio-etanol e biodiesel, por meio de processos que tem como base a ação de micro-organismos na presença ou ausência de oxigênio, como a decomposição anaeróbia, fermentação e transesterificação (LIM et al., 2012; NAQVI et al., 2018).

A decomposição anaeróbia necessita de um reator específico para a digestão da biomassa, em meio isento de oxigênio, para a conversão em biogás (composto por CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e traços de outros gases), que pode ser utilizado para gerar eletricidade ou calor. A fermentação produz bio-etanol a partir da hidrólise dos açúcares presentes no resíduo orgânico. E por último, a transesterificação catalítica produz bio-óleo, a partir de óleos vegetais ou gordura animal, utilizando como catalisador para aumento da velocidade da reação uma substância ácida, básica ou até mesmo uma enzima imobilizada em um substrato (BOE et al., 2010; AMJAD et al., 2011; TAN; LAGERKVIST, 2011; ABDUR; YUSRI; RABIA, 2016).

A decomposição termoquímica se refere à conversão da biomassa em energia por meio de aquecimento, produzindo produtos sólidos, líquidos e gasosos. Pode ser aplicada com dois objetivos: (1) utilização direta da biomassa como combustível para geração de calor e/ou eletricidade e (2) queima da biomassa para obtenção de produtos específicos e conseqüentemente, a utilização do calor gerado como fonte energética. As tecnologias mais comumente utilizadas são: Combustão direta, pirólise e gaseificação (GOYAL; SEAL; SAXENA, 2008; LIM et al., 2012; PRASARA-A; GHEEWALA, 2017; NAQVI et al., 2018).

### 2.2.1. Combustão direta

A combustão direta é a tecnologia mais antiga, comumente utilizada nos fornos industriais e bastante complexa, pois envolve o uso do resíduo sólido em um sistema

de reação multi-fase com grande interação entre os fluxos térmicos e mássicos. Este método converte a biomassa na presença de oxigênio, a temperatura de 800 a 1000 °C, em um gás de combustão que é usado em caldeiras de geração de vapor para produção simultânea de calor e energia elétrica (PRASARA-A; GHEEWALA, 2017; NAQVI et al., 2018).

A câmara de combustão normalmente é chamada de fornalha e pode ser dividido em três tipos diferentes, forno com grelha (insumo é queimado enquanto se desloca pelo interior do forno), forno de suspensão (insumo é triturado e ejetado para o interior da câmara de queima) e leito fluidizado (insumo é queimado em um leito turbulento com material inerte e ar quente) (BRIDGWATER; TOFT; BRAMMER, 2002; LIM et al., 2012).

### **2.2.2. Gaseificação**

A técnica de gaseificação consiste na conversão da partícula de biomassa em um gás combustível com a aplicação de quantidades reduzidas de agentes oxidantes (ar, oxigênio, entre outros) a temperaturas entre 800 a 900 °C e tempo moderado de residência da biomassa. Este método permite a produção de aproximadamente 85 % de gases, 10 % de cinzas e 5 % de alcatrão. O gás produzido apresenta em sua composição monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), hidrogênio (H<sub>2</sub>), nitrogênio (N<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>) e, pode ser utilizado como combustível para queima, para geração de energia elétrica ou como insumo para a produção de produtos químicos, como hidrogênio e metanol (BRIDGWATER, 2007; KIRTAY, 2011; LIM et al., 2012; NUNES; MATIAS; CATALÃO, 2016; MADANAYAKE et al., 2017; PRASARA-A; GHEEWALA, 2017).

A vantagem desta tecnologia é que o gás de síntese pode ser utilizado em motores e turbinas a gás e células de combustível para geração de eletricidade e também em turbinas a vapor, podendo estes processos ocorrer na forma de ciclos combinados para aumentar a eficiência (IEA, 2012; SHAFIE et al., 2012; UD DIN; ZAINAL, 2016).

### **2.2.3. Pirólise**

A pirólise é um processo termoquímico de degradação da biomassa, considerado um dos mais promissores para produção de combustíveis alternativos,

devido à sua eficiência na conversão do resíduo. Estudos afirmam que este é o método mais indicado para competir com os recursos gerados a partir de combustíveis fósseis não renováveis (DEMIRBAS, 2002; BALAT et al., 2009).

Esta tecnologia consiste em aquecer o material em atmosfera não reativa (sem a presença de oxigênio) com temperaturas na faixa de 400 °C a 1000 °C e, tem como resultado a formação de três produtos: carvão, gases não-condensáveis ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  e outros) e vapores orgânicos condensáveis, este último também conhecido como licor pirolenhoso ou bio-óleo. A qualidade e a proporção de formação dos produtos da pirólise dependem do método utilizado, dos parâmetros pirolíticos, além das características do material. As variáveis do processo que influenciam diretamente nos resultados são a temperatura máxima, tempo de residência da amostra no ambiente de degradação térmica, taxa de aquecimento, pressão interna do forno, tipo de atmosfera e utilização de catalisadores (MARTIN, 1989; SHAFIE et al., 2012; ZHAO et al., 2016; TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016).

Neste contexto, Kan; Strezov; Evans (2016) afirmam que a taxa de aquecimento apresenta grande influência nos resultados, uma vez que um rápido aquecimento favorece a produção de gases e bio-óleo e, prejudica a produção de biocarvão. Na literatura consultada, a taxa de aquecimento variou de 5 a 40 °C  $\text{min}^{-1}$ , sendo que uma boa relação entre o rendimento de biocarvão e a qualidade dos produtos foi obtida, por Carrier et al., (2011), com as seguintes condições experimentais: taxa de aquecimento de 18 – 24 °C  $\text{min}^{-1}$  e temperaturas máximas entre 340 – 350 °C (GAI; DONG; ZHANG, 2013; ANGIN; SENSÖZ, 2014; ZHANG et al., 2015).

Quanto ao parâmetro de tempo de residência, nas pesquisas de Biswas et al. (2017), Paenpong e Pattiya (2016) e Zhang et al. (2015), após o alcance da temperatura máxima proposta para a pirólise, a biomassa ficou retida no sistema de conversão por períodos de tempo entre 30 e 120 minutos, entretanto FAN et al. (2014b) afirmaram que o tempo de isoterma não apresenta grande influência nas propriedades do biocarvão.

Durante o processo de conversão ocorrem algumas reações químicas complexas acompanhadas de processos de transferência de calor e massa. As reações que ocorrem diretamente sobre o interior da partícula de biomassa são denominadas reações primárias, e aquelas que governam a decomposição dos

produtos intermediários em fase gasosa, são denominadas reações secundárias (BEENACKERS; BRIDGWATER, 1989; MARTIN, 1989; PINHEIRO; SAMPAIO; BASTOS FILHO, 2001; ZHAO et al., 2016).

Existem diversas tecnologias diferentes de pirólise baseadas no mesmo fundamento, a ausência de oxigênio no ambiente de conversão, que são conhecidas como pirólise à vácuo, hidropirólise, metanopirólise, pirólise lenta ou convencional, rápida e ultra-rápida. O que as difere são os parâmetros escolhidos e a escolha de umas das opções depende dos produtos que se deseja obter. De acordo com as informações apresentadas na Tabela 2, é possível categorizar as tecnologias, ou seja, a carbonização e a pirólise lenta favorecem a formação de carvão, a pirólise rápida, à vácuo e a hidropirólise favorecem a produção de bio-óleo, a pirólise ultra-rápida favorece a formação de gases e por último, a metanopirólise e novamente a hidropirólise são aplicadas para a obtenção de produtos químicos (MARTIN, 1989; SHAFIE et al., 2012).

O foco principal desta pesquisa é a obtenção da fração sólida em maior quantidade para fins de avaliação da influência dos parâmetros de pirólise à vácuo nas características do biocarvão e, em pesquisas futuras, a valoração do produto sólido gerado. Sendo assim, será avaliado o desempenho desta tecnologia em baixas temperaturas. Observa-se na Tabela 2 que a tecnologia escolhida favorece a produção da fração líquida, entretanto, a pesquisa de Jongh, Carrier e Knoetze (2011) relata que este processo também resulta na formação de biocarvão, em quantidades comparáveis à pirólise lenta.

Tabela 2 - Características do processo de subclasses de pirólise

<b>Subclasse de pirólise</b>	<b>Taxa de aquecimento</b>	<b>Tempo de residência</b>	<b>Temperatura máxima (°C)</b>	<b>Produtos principais do processo</b>	<b>Atmosfera</b>
Carbonização	Lenta	Horas - dias	400	Biocarvão	Presença de oxigênio

Lenta	Lenta	5 – 30 min	600	35 % biocarvão, 30 % bio-óleo 35 % gases	Gás inerte
Rápida	Intermediária	0,5 – 5 s	500 – 650	70% bio-óleo 15% biocarvão 15% gases	Gás inerte
Ultrarápida	Alta - muito alta	<1s <1s <0,5s	<650 >650 1000	Bio-óleo Gases Gases	Gás inerte
Vácuo	Intermediária	2 – 30 s	400	bio-óleo	Vácuo
Hidropirólise	Alta	<10s	<500	Bio-óleo e produtos químicos	Fechado, pressurizado e em altas temperaturas na presença de um solvente.
Metanopirólise	Alta	<10s	>700	Produtos químicos	Decomposição catalisada de metano.

Fonte: Adaptado de BRIDGWATER; BRIGGE, 1991; SERRANO; BOTAS; GUIL-LOPEZ, 2009; SHAFIE et al., 2012; RIBEIRO et al., 2017.

A pirólise convencional é um processo com reações químicas consideravelmente lentas e que ocorre em temperaturas baixas. Os mecanismos de reações, na estrutura da biomassa, deste método são complexos e acompanhados por processos de transferência de calor e massa e podem ser definidos em três etapas principais (SAMI; ANNAMALAI; WOOLDRIDGE, 2001; LUENGO; FELFLI; BEZZON, 2008):

1. Com o aumento da temperatura ambiente até 180 °C ocorre a absorção de calor, liberação de umidade na forma de vapor e a perda de matéria volátil;
2. A partir de 180 °C se inicia a degradação da hemicelulose, celulose e lignina, ocorre também a liberação de CO, CO<sub>2</sub> e ácido acético na forma de voláteis. Em 370 °C ocorre a taxa máxima de degradação da hemicelulose e da celulose, conseqüentemente ocorrendo uma grande emissão de voláteis, como por exemplo metano e etano;
3. Na última etapa, com temperaturas superiores a 370 °C, a lignina é degradada e ocorre a formação de bio-óleo pesado e alguns hidrocarbonetos. A lignina é responsável pela formação de aproximadamente metade do carbono fixo do resíduo sólido da biomassa.

A pirólise à vácuo é comparável à pirólise convencional em alguns aspectos, como a taxa de aquecimento e a temperatura máxima utilizada. A principal diferença é a atmosfera aplicada, uma vez que a primeira executa a degradação térmica da amostra sob baixa pressão e a segunda opera com um fluxo contínuo de gás nitrogênio. O vácuo propicia que os vapores sejam removidos muito mais rapidamente que na pirólise convencional, que utiliza uma baixa vazão de nitrogênio para a purga dos vapores. Embora a temperatura comumente aplicada na pirólise à vácuo seja relativamente baixa, a baixa pressão em que a amostra está exposta permite a decomposição do material orgânico e a desvolatilização dos componentes mesmo em temperaturas inferiores à média. Prova deste fato é que Carrier et al. (2011) e Roy et al. (1998), em seus estudos, aplicaram pressão de 0,05 a 0,2 Mpa a temperaturas entre 400 °C e 600 °C e obtiveram resultados satisfatórios para o objetivo estudado (BENALLAL et al., 1995; ROY, C.; CHAALA, A., 2001).

A característica principal da pirólise à vácuo é melhorar a eficiência na produção da fração líquida, ao contrário da pirólise lenta, pois a isoterma no método à vácuo possui um período de tempo curto, de 2 a 30 segundos, conforme Tabela 2, e de acordo com Roy e Chaala (2001) a rápida remoção dos vapores orgânicos formados durante as etapas iniciais da pirólise, reduz o tempo de residência da biomassa, conseqüentemente diminuindo as reações secundárias, o que leva à um aumento na produção de bio-óleo (BENALLAL et al., 1995; TRIPATHI et al., 2016). A pirólise à vácuo também apresenta a característica de aumentar a porosidade do biocarvão, contribuindo para o desenvolvimento de estruturas micro e macroporosas, além de contribuir para a ocorrência de grupos funcionais na superfície, resultando em um resíduo de alta capacidade de troca de cátions (URAS et al., 2012).

### 2.3. BIOCARVÃO DA CASCA DE ARROZ (BCA)

Biocarvão é um material sólido, com alto teor de carbono, obtido a partir da conversão termoquímica de uma biomassa. O biocarvão, obtido a partir da pirólise da CA, representa de 20 a 45% do peso da CA, entretanto essa quantidade produzida de produto sólido depende dos parâmetros escolhidos para o processo e da composição da biomassa, como por exemplo, teor de umidade, de celulose e de lignina. Outros fatores podem alterar as características do produto final, tais como: as propriedades químicas do solo, propriedades químicas e físicas da água utilizada para o plantio do

arroz, clima do local, origem da planta, método de preparação da CA e a tecnologia utilizada para a queima da mesma. (REGO, 2001; TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016; PRASARA-A; GHEEWALA, 2017).

O BCA, devido às suas características, possui muitos campos de aplicabilidade. Podendo ser utilizado como material adsorvente para gases residuais, tintas orgânicas e íons metálicos inorgânicos, para a obtenção de carvão ativado, para a produção de sílica (LIU et al., 2011; SHEN; ZHAO; SHAO, 2014), produção de isoladores térmicos, catalisadores e zeólitas, como complemento no cimento, como condicionador para o solo e outras aplicações (MUNTOHAR, 2002; I; GONÇALVES; BERGMANN, 2007; PODE, 2016; SANDHU; SIDDIQUE, 2017).

Como exemplos da aplicabilidade do biocarvão, temos a utilização do BCA para a produção de sílica e carvão ativado, devido ao alto teor de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e cinzas respectivamente, conforme apresentado na Tabela 3 (LIU et al., 2011; ALVAREZ et al., 2014; ALVAREZ et al., 2015). O BCA também foi apresentado como uma opção “verde” para remediar solos contaminados com mercúrio, para isto, O’connor et al. (2018) realizaram um tratamento/modificação com enxofre no biocarvão. O tratamento visou aumentar os níveis de enxofre no biocarvão e conseqüentemente aumentando a capacidade de adsorção do mesmo.

Além disso, o BCA pode ser utilizado como material condicionador ou auxiliar na fertilização do solo, pois a sua utilização possibilita uma melhora nas propriedades físicas do solo, favorece a umidificação da matéria orgânica, a interação da biota do solo e dinâmica dos nutrientes, aumenta a disponibilidade de nutrientes e conseqüentemente melhora as produções agrícolas. Contudo, para tal uso, é importante que o biocarvão possua baixos teores de umidade, matéria volátil e cinzas, além de altos teores de carbono fixo (SOHI et al., 2010; AZIZ; NOR; MANAF, 2015; SANCHÉZ-MONEDERO et al., 2017).

Tabela 3 – Compilação de dados teóricos do BCA.

<b>Cinzas (%)</b>	<b>Matéria Volátil (%)</b>	<b>Umidade (%)</b>	<b>Carbono fixo (%)</b>	<b>pH</b>	<b>CE (<math>\mu\text{S cm}^{-1}</math>)</b>	<b><math>\text{SiO}_2</math> (%)<sup>1</sup></b>
26,5 – 75,7	1,9 - 19	3,9 – 8,5	16,8 – 43,7	7,3 – 8,2	871 - 5400	87 - 98

<sup>1</sup> Dados referentes à composição química da cinza da casca de arroz.

Fonte: MILLA et al., 2013; VAN; THI, 2014; YANG et al., 2014; ALVAREZ et al., 2015; ZULFIQAR; SUBHANI; HUSAIM; 2015; CAI et al., 2018; DUNNIGAN et al., 2018; O'CONNOR et al., 2018; SINGH et al., 2018.

O biocarvão obtido a partir da pirólise à vácuo pode ser considerado de alta qualidade, em especial para utilização em tratamento de efluentes e como agente para alterações benéficas das propriedades do solo. Carrier et al. (2012) perceberam que este método resultou em um resíduo de superfície levemente ácida, uma boa fonte de nutrientes vegetais e com níveis insignificantes de elementos tóxicos. Entretanto, a valoração do biocarvão só se torna uma opção adequada quando a sua utilização está aliada à recuperação da energia por meio da utilização dos gases e do calor gerado no processo de conversão (WOOLF et al., 2010; HAMMOND et al., 2011; SOHI, 2013; IBI, 2015).

#### 2.4. ESTUDOS SOBRE A PIRÓLISE DE BIOMASSA

A técnica de pirólise, em suas diversas adaptações, é bastante estudada por cientistas no mundo todo, principalmente quando se trata de pirólise de biomassa (KOIDE et al., 2015). A seguir serão introduzidas algumas pesquisas que apresentaram resultados importantes e que auxiliaram na construção da metodologia utilizada neste trabalho.

Alvares et al. (2014) estudaram a pirólise ultrarrápida da casca de arroz para a obtenção de sílica amorfa e carvão ativado de alta qualidade. A casca foi pirolisada em um reator de leito fixo, com atmosfera inerte e a temperatura máxima foi de 500 °C. Esta metodologia foi aplicada visando a maior produção do biocarvão, para que pudesse ser obtida uma quantidade significativa de amostra para a ativação da sílica livre presente no resíduo sólido.

Gu et al. (2013) estudaram o efeito da temperatura da pirólise e o tamanho das partículas de alimentação do reator na preparação de nanosílica fotossensível a partir da casca de arroz. Visando a maior obtenção da fração sólida, foram testadas temperaturas na faixa de 510 a 650 °C pelo período de tempo de 2,5 a 3 horas. O fluxo de nitrogênio não foi informado. Com os resultados, os autores concluíram que a melhor faixa de temperatura para se obter o biocarvão foi 610 °C e o tamanho de partícula ideal foi de 250 a 420 µm.

Hsu, Huang e Kuo (2015) analisaram os produtos oriundos da pirólise convencional da casca de arroz em um reator de leito fluidizado, avaliando a influência da taxa de alimentação e diferentes taxas de nitrogênio. Na metodologia escolhida para o ensaio de pirólise foi utilizado um fluxo de alimentação de 10 ou 20 g/min, fluxo médio de gás de arraste de 35 L min<sup>-1</sup>, temperatura máxima de 600 °C e tempo de isoterma de 30 minutos. Ao fim do estudo, foi concluído que para a obtenção de um equilíbrio entre a produção das três frações de resíduos (38,52 % gases, 29,44 % bio-óleo e 32,04 % de biocarvão), 10 g min<sup>-1</sup> e 40 L min<sup>-1</sup> foram as melhores taxas aplicadas para alimentação e fluxo de nitrogênio, respectivamente.

Liu et al. (2016) avaliaram as consequências da interação entre o carbono volátil e o biocarvão durante a pirólise rápida da casca de arroz em temperaturas médias (600 a 800 °C) em um reator de leito fixo. Foi concluído que a interação não afetou de forma considerável o rendimento na produção da fração sólida, mas que a partir de 650 °C causou um efeito inibitório na reatividade do biocarvão. Da mesma forma, Mabrouki et al. (2016) aplicaram a pirólise rápida, entretanto com o intuito de verificar a influência do tempo de residência e da temperatura máxima na produção da fração líquida. Os autores determinaram que para este método, a temperatura ótima é de 575 °C por um tempo de residência das biomassas de 0,25 segundos, para a maximização na produção do produto líquido.

Zhao et al. (2016) estudaram os efeitos da temperatura da pirólise de biomassa na estrutura do biocarvão. Em seus experimentos, foram testadas temperaturas entre 500 e 900 °C, em atmosfera inerte. Concluíram que à medida que a temperatura do experimento se aproxima da temperatura máxima, um grande sistema composto de anéis aromáticos condensados se forma. Neste mesmo contexto, Biswas et al. (2017) compararam a produção das frações dos produtos formados, utilizando também a técnica de pirólise convencional, em quatro diferentes temperaturas (300, 350, 400 e 450 °C) e com a utilização de quatro tipos de biomassa (espiga de milho, palha de trigo, palha de arroz e casca de arroz). Biswas et al. (2017) verificaram que a maior produção de bio-óleo para a casca de arroz foi em 450 °C. Paenpong e Pattiya (2016) também estudaram os efeitos da temperatura na produção de bio-óleo a partir de diferentes biomassas, porém foi utilizado o método de pirólise rápida. Foi determinado que entre 350 e 380 °C houve a formação de biocarvão e que a temperatura de 550 °C favoreceu a produção de bio-óleo.

Além das pesquisas citadas anteriormente, a influência da temperatura máxima de processo também foi estudada por Zhang; Liu; Liu (2015) e por Varma e Mondal (2017). Os parâmetros de processo utilizados pelos primeiros foram: 200, 400 e 600 °C, pelo período de 1h, 2h e 4h. O fluxo de nitrogênio e a taxa de aquecimento não foram informados e os parâmetros dos segundos autores de temperatura máxima, fluxo de nitrogênio e taxa de aquecimento foram respectivamente: 350 a 650 °C, 50 a 200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> e 10 a 50 °C min<sup>-1</sup>. As conclusões obtidas por Zhang; Liu; Liu (2015) foram que a medida que a temperatura de pirólise aumentou, aumentaram o pH da superfície, teor de cinzas e teor total de carbono e diminuíram a quantidade na produção de biocarvão, matéria volátil, teor total de hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre. Concluíram também que altas temperatura resultaram em porosidade elevada e aromaticidade do biocarvão e que o tempo de isoterma não resultou em alterações relevantes nos produtos da pirólise. Por sua vez, Varma e Mondal (2017) concluíram que a produção máxima de bio-óleo, em torno de 45 %, ocorreu com 500 °C, taxa de aquecimento de 50 °C min<sup>-1</sup> e fluxo de nitrogênio de 100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Os resultados também mostraram que a fração líquida apresenta grande valor para aplicação como combustível renovável e que a fração sólida pode ser utilizada como adsorvente, para a produção de carvão ativado e para aplicação agrícola.

## 2.5. ESTUDOS SOBRE A PIRÓLISE À VÁCUO DE BIOMASSA

Poucos estudos foram encontrados sobre a pirólise à vácuo de casca de arroz, por este motivo estudos sobre a conversão, por este método, de outras fontes de biomassa também foram utilizados para a estruturação da metodologia. A seguir serão apresentados alguns estudos considerados principais e, na Tabela 4, os estudos que serviram de suporte, como forma complementar para a construção da presente pesquisa.

Tabela 4 - Referências bibliográficas de apoio

Fonte	Biomassa utilizada	Temperatura máxima	Pressão	Taxa de aquecimento	Informação adicional	Conclusão
GARCÍA-PÉREZ; CHAALA; ROY, 2002	Bagaço de cana-de-açúcar	530 °C	12 kPa	12 °C min <sup>-1</sup>	1h	Na temperatura de teste a produção de bio-óleo foi de 30 a 34 % e de biocarvão foi de 20 a 26 %. Bio-óleo apresentou potencial para utilização como biocombustível e o método pode ser aplicado para a obtenção de carvão ativado a partir do resíduo sólido.

DEWAYANTO; ISHA; NORDIN, 2014	Casca de palmeira e torta de óleo de palmeira	400, 450, 500, 550 e 600 °C	30 kPa	15 °C min <sup>-1</sup>	-	A temperatura de maior produção de bio-óleo foi 500 °C para esta biomassa.
FAN et al., 2014	Palha de colza	400, 450, 500, 550 e 600 °C	Não informado	Não informado	-	Os parâmetros do processo afetam diretamente na produção dos produtos. A temperatura de catálise ótima para a produção de bio-óleo foi de 491, 2 °C.
FAN et al., 2014b	Palha de colza	400, 450, 500, 550 e 600 °C	5, 20, 35, 50 65 kPa	4, 8, 12, 16 e 20 °C min <sup>-1</sup>	1 - 2h	A ordem de influência na produção de bio-óleo foi a seguinte taxa de aquecimento> temperatura de pirólise> pressão> tempo de residência. O parâmetro ótimo para a produção de líquido foi de: 495, 5 °C, 19,4 °C/min, 5kPa e residência de 50 minutos. Foi percebido também que a pressão interna pode ser alterada, devido aos gases formados.
ZHANG et al., 2015	Casca de arroz e lodo de esgoto	900 °C	5 a 30 kPa	10 °C min <sup>-1</sup>	2h	Devido a presença de lodo, a produção da fração volátil foi aumentada, uma vez que durante a co-pirólise a gaseificação de CO <sub>2</sub> -carvão e H <sub>2</sub> O-carvão aumentou.

Carrier et al. (2011) compararam a pirólise à vácuo e a pirólise lenta, tendo como variáveis de operação a influência da temperatura e a taxa de aquecimento. Com base nos resultados experimentais, os autores constataram que a pirólise à vácuo resulta em um biocarvão de maior área superficial, enquanto a pirólise lenta resulta em um sólido de maior poder calorífico. Foi detectado também que os parâmetros mais adequados para a produção de biocarvão na pirólise à vácuo foram: temperatura máxima entre 340 e 350 °C e taxa de aquecimento entre 18 e 24 °C min<sup>-1</sup>. Tendo em vista estes resultados referentes à área superficial, no ano de 2012, Carrier et al. publicaram novos trabalhos a fim de obter carvão com alta estrutura porosa, utilizando o método à vácuo, a partir da conversão pirolítica do bagaço da cana de açúcar. Para a referida biomassa, foram utilizadas as condições de operação de melhor eficiência na produção de biocarvão, no caso 460 °C por 1 hora, tendo como taxa de aquecimento 17 °C min<sup>-1</sup> e 8 kPa de pressão.

Choi et al. (2017) compararam diferentes temperaturas máximas (350, 450 e 520 °C) e diferentes pressões de operação (0,09; 0,7 e 3 kPa) para a produção de carvão a partir de um arbusto presente em plantações no Texas. Os pesquisadores perceberam que a temperatura causou um efeito maior no grau de carbonização e funcionalidade da superfície no biocarvão do que a pressão, entretanto a pressão

possui maior influência na área superficial. De toda forma, foi concluído que a pressão depende da temperatura para causar alterações significativas nas propriedades do resíduo e que o biocarvão produzido entre 450 e 520 °C apresentou potencial aplicação como adsorvente, auxiliar de catálise e como agente sequestrante de carbono.

Em 2012, Uras et al. realizaram uma caracterização físico-química de biocarvões oriundos da pirólise à vácuo de acácia negra, resíduo de parreira e compararam com o biocarvão de cana-de-açúcar, a fim de estudar a aplicabilidade como condicionador do solo. Para a produção dos biocarvões foi utilizado 475 °C como temperatura máxima, pelo período de 1 hora, taxa de aquecimento de 17 °C min<sup>-1</sup> e pressão de 8 kPa. Os autores concluíram que nestas condições, a fração produzida a partir da acácia negra possui potencial para ser aplicada como condicionador do solo, devido à grande área superficial (241 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), alta acidez superficial (1,28 mmol g<sup>-1</sup>) e estrutura micro-porosa.

Dunnigan et al. (2018) realizaram pirólise à vácuo da casca de arroz com o objetivo principal de investigar o potencial energético do material particulado oriundo da combustão dos voláteis da pirólise em diferentes temperaturas. Foram testadas 5 temperaturas diferentes (400, 500, 600, 700 e 800°C) e foram obtidos rendimentos de biocarvão de, respectivamente, 44,5, 41,1, 40, 39,1 e 37,6 %. Os autores concluíram que os experimentos de pirólise operados com temperatura mais baixa (400 °C) implicavam em uma maior emissão de material particulado e que o potencial energético do produto obtido neste experimento pode ser comparado ao potencial energético de biomassas com menor teor de cinzas.

Em sua pesquisa, YANG et al., (2014) realizaram a co-pirólise de lignito e casca de arroz em um reator à vácuo operando com temperatura de 900 °C, baixa taxa de aquecimento e pressão inicial e final no reator de respectivamente, 5 kPa e 25 kPa. Foram realizados experimentos de co-pirólise da biomassa e do lignito e também dos mesmos separados, para fins de comparação. Na pirólise à vácuo da casca de arroz, nas condições descritas acima, foi obtido 22 % de biocarvão constituído de 75,71 % de cinzas, 16,79 % de carbono fixo e 7,5 % de matéria volátil.

Diante dos trabalhos reportados na literatura, a contribuição científica deste trabalho está na avaliação das condições de operação da pirólise à vácuo da casca de arroz, em baixas temperaturas, com a finalidade de apresentar dados para que

sejam obtidos quantidades significativas de biocarvões com características apropriadas para aplicação industrial.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

A casca de arroz utilizada neste trabalho de pesquisa é resultante do processo de descascamento de uma empresa produtora de arroz, estabelecida na cidade de Taquari, estado do Rio Grande do Sul. As cascas foram coletadas, de acordo com a Norma Brasileira ABNT NBR 10007 – item 4.2.6 Amostragem em montes ou pilhas de resíduos - no período máximo de 24 horas após o descascamento e foram armazenadas em local livre de umidade a fim de evitar a proliferação de fungos que estimulam o processo de decomposição da matéria orgânica.

A caracterização química da biomassa foi realizada por meio de análise imediata (teores de matéria volátil, umidade, carbono fixo e cinzas) e análise de espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX). A decomposição térmica foi realizada por meio de análise termogravimétrica (TGA) e poder calorífico superior (PCS).

O biocarvão gerado a partir da pirólise à vácuo, foi caracterizado por meio de análise imediata, determinação de pH, condutividade elétrica (CE), FRX e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier modo de reflexão total atenuada (FTIR-ATR). Os ensaios de caracterização do BCA foram avaliados e definidos com base nas publicações mencionadas no Capítulo 2, que estudaram a mesma possibilidade de aplicação para o biocarvão, porém de outros resíduos orgânicos.

Os experimentos de pirólise, caracterização da casca de arroz e do biocarvão foram realizados no Laboratório de caracterização e valorização de materiais (LCVMat) e no Laboratório de biologia molecular e toxicologia da Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS.

#### 3.1. PIRÓLISE À VÁCUO DA CASCA DE ARROZ

A pirólise à vácuo da casca de arroz foi realizada em um forno mufla da marca Sanchis – Fornos industriais (Porto Alegre), modelo com reator tubular horizontal de quartzo que atinge a temperatura máxima de 1200 °C. A Figura 4 apresenta o exterior do equipamento e o mesmo já conectado ao software de controle. A Figura 5 mostra a mufla com a porta de contenção aberta, a fim de apresentar o reator interno, além do sistema de resfriamento dos vapores com o objetivo de reter os condensáveis.

Figura 4 - Visão exterior da mufla



Fonte: registrada pela autora

Figura 5 - Visão interior da mufla



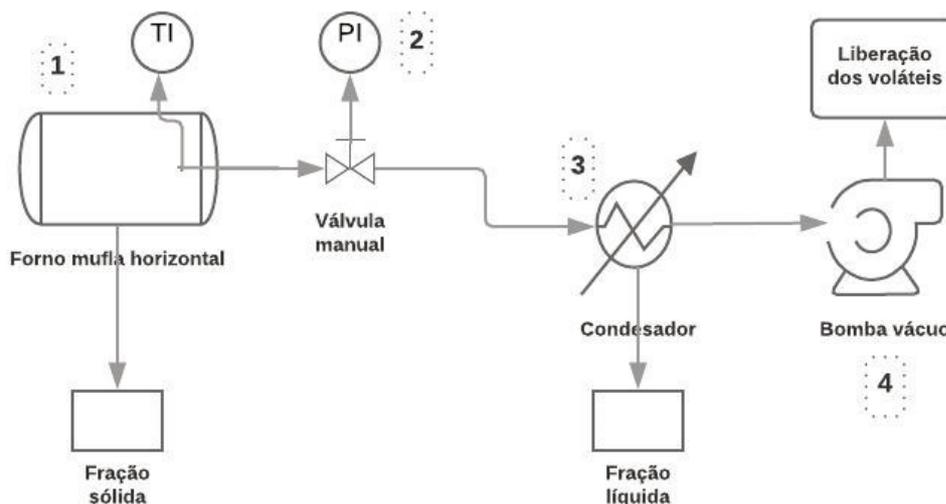
Fonte: registrada pela autora

O aquecimento ocorre no exterior do forno tubular por meio de resistências elétricas que circundam o sistema. Os parâmetros de análise, como a temperatura máxima, tempo de residência da biomassa no reator e a taxa de aquecimento puderam ser controlados por meio dos controladores acoplados ao forno ou utilizando o software NConfig, da marca Novus - Produtos eletrônicos.

A Figura 6 apresenta o fluxograma do processo de pirólise à vácuo da casca de arroz. Inicialmente a biomassa é inserida no reator do forno mufla horizontal (1), no interior do reator e saída dos vapores está localizado o medidor de temperatura (TI), a válvula manual de saída e o medidor de pressão (PI). Os vapores passam por um condensador (3), onde é recolhida a fração de vapores condensáveis e na

extremidade oposta ao reator está localizada a bomba (4), responsável pelo vácuo do sistema e pela purga dos vapores.

Figura 6 - Fluxograma do processo de pirólise à vácuo



Fonte: Elaborado pela autora

A bomba de vácuo foi conectada após o sistema de resfriamento (condensador) dos vapores formados, conforme Figura 6, e a pressão absoluta dentro do sistema de reação foi de 5 a 10 kPa. Os gases gerados durante a pirólise foram lavados utilizando uma adaptação do método apresentado em Perondi et al. (2017), baseado na norma CEN BT/TF 143.

O método de resfriamento consistiu na utilização de 4 borbulhadores de vidro contendo 100 mL de álcool isopropílico cada, para proporcionar a condensação do bio-óleo gerado e a lavagem dos gases. Reduziu-se o número de borbulhadores indicados na norma pela dificuldade apresentada pela bomba de vácuo em obter o vácuo desejado com maior número de borbulhadores. Os vapores não-condensáveis foram direcionados à uma coifa e filtrados antes do descarte atmosférico.

Tendo como base o método proposto por Tedesco et al. (1995), a CA foi mantida em estufa de aquecimento à temperatura de 65-70 °C pelo tempo de 24 horas para uma dessecação preliminar. Posteriormente à secagem, a amostra de casca de arroz foi pesada e depositada em um cadinho de aço inox 410 - preparado para não sofrer alterações quando submetido às variáveis de operação- e então submetida ao processo de pirólise. A massa de CA depositada no cadinho foi de aproximadamente 25 g para cada experimento e após a pirólise, o biocarvão obtido foi quantificado, para

determinação do rendimento e então, armazenado em recipientes identificados para posterior caracterização. A determinação do rendimento foi realizada por meio da diferença entre a massa inicial de amostra e a massa de amostra após o experimento de pirólise.

Os experimentos de pirólise foram realizados em duplicata para cada condição de operação. O bio-óleo formado durante a pirólise não foi quantificado. Ele foi inicialmente solubilizado através da utilização de álcool isopropílico e, posteriormente descartado em frasco âmbar. A quantificação da fração líquida será realizada em pesquisas futuras.

Foram testados três parâmetros diferentes para a obtenção dos resultados: a taxa de aquecimento do reator pirolítico (5 e 20 °C min<sup>-1</sup>), temperatura máxima de exposição da biomassa (400, 550 e 700 °C) e tempo de residência da biomassa no reator após o alcance da temperatura máxima - TRB (5 e 30 minutos).

Tabela 5 - Definição dos grupos e seus respectivos parâmetros de obtenção de biocarvão.

	ID	Temperatura máxima (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	TRB (min)
Grupo 1	B1	400	5	5
	B2	550	5	5
	B3	700	5	5
Grupo 2	B4	400	5	30
	B5	550	5	30
	B6	700	5	30
Grupo 3	B7	400	20	5
	B8	550	20	5
	B9	700	20	5
Grupo 4	B10	400	20	30
	B11	550	20	30
	B12	700	20	30

As amostras foram separadas em quatro grupos, devido às variáveis no processo de obtenção do biocarvão. A indicação das variáveis de cada grupo e as identificações de cada biocarvão obtido estão apresentados na Tabela 5.

## 3.2. CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE ARROZ E DO BIOCÁRVÃO

### 3.2.1. Determinação da análise imediata

A análise imediata determina os teores de umidade, matéria volátil, cinzas e, por diferença, carbono fixo. Para a determinação destes teores, foram utilizadas as normas ASTM D3173-11, D3175-11, D3174-12 e D3172-13, respectivamente. Foram necessárias adaptações em alguns parâmetros para adequação dos métodos ao material utilizado, no caso, a granulometria das amostras. As normas determinam que as amostras devem possuir granulometria inferior à 250 µm, entretanto no ensaio de teor de matéria volátil, devido à baixa granulometria e alta superfície de contato, as amostras foram carbonizadas. Quando o mesmo ensaio foi realizado em uma amostra com a granulometria original, este fato não ocorreu, fornecendo um resultado assertivo.

O método para determinação do teor de cinzas utilizado neste trabalho foi adaptado para que ficasse de acordo com o descrito da norma ASTM D 1762-84 que padroniza o método de realização de análise imediata em biocarvão oriundo da madeira, conforme estipula a *International Biochar Initiative* (2015) em seu *Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil*. Os parâmetros descritos na norma ASTM D3174-12 não foram suficientes para carbonizar completamente a amostra de BCA.

O teor de umidade da amostra foi determinado por meio da norma ASTM D3173-11, este método consiste no aquecimento de 1g de amostra em estufa com circulação de ar e aquecimento uniforme à temperatura de 104 a 110 °C pelo período de 1 hora até peso constante. A equação 1 apresenta o cálculo realizado para determinação do teor de umidade.

$$\% \text{ umidade, } U = \left[ \frac{A-B}{A} \right] \times 100 \quad (1)$$

onde A é a massa de amostra seca utilizada e B é a massa de amostra após o aquecimento.

A norma ASTM D3175-11 definiu o método para determinação do teor de matéria volátil. O cadinho com a amostra sem umidade foi coberto com uma tampa e introduzido em um forno do tipo mufla. O forno foi programado para aquecer rapidamente até a temperatura de 600 °C e, em seguida até a temperatura de 950 °C. Após o alcance da temperatura máxima, a amostra permaneceu na mufla pelo período

de 6 minutos. Quando em temperatura ambiente, a tampa do cadinho foi retirada para pesagem do sistema (cadinho e amostra). Para determinar o teor de matéria volátil, foi determinado a perda de massa da amostra e então calculada a diferença entre a perda de massa e a umidade da amostra. As equações 2 e 3 expressam estes cálculos:

$$\% \text{ perda de massa, } PM = \left[ \frac{C-D}{C} \right] \times 100 \quad (2)$$

$$\% \text{ matéria volátil, } MV = PM - U \quad (3)$$

onde C é a massa de amostra utilizada para matéria volátil e D é a massa de amostra após o aquecimento em forno mufla.

Para a determinação do teor de cinzas utilizou-se a norma ASTM D3174-12 adaptada para a biomassa utilizada nesta pesquisa e para os equipamentos disponíveis. No procedimento descrito na norma, é sinalizado que após o alcance da temperatura máxima de queima (750 °C), a amostra deve permanecer no ambiente de queima por 2h, entretanto foram realizados diversos testes e, foi verificado que o período normatizado era insuficiente para a completa carbonização do biocarvão da casca de arroz. Foi então, averiguado e definido que o biocarvão ficaria 3h sob aquecimento constante.

A metodologia utilizada para a determinação do teor de cinzas consiste na queima de 1g de amostra sem umidade em forno mufla. O forno foi programado para dois estágios de temperatura. No primeiro, houve aquecimento pelo período de 1 hora até a temperatura de 500°C e após a temperatura foi elevada para 750°C ao fim de 1 hora, após o alcance da temperatura máxima a amostra foi mantida no forno mufla por mais três horas. Após o término da carbonização a amostra foi resfriada à temperatura ambiente e a massa determinada. A equação 4 expressa o cálculo para quantificação do teor de cinzas presente na amostra.

$$\% \text{ teor de cinzas, } C = \left[ \frac{G-H}{I} \right] \times 100 \quad (4)$$

onde G é a massa de cinzas e cadinho; H é a massa do cadinho vazio e I é a massa de amostra utilizada.

O teor de carbono fixo foi determinado de acordo com a norma ASTM D3172-13 pela diferença entre os teores de umidade, cinzas e matéria volátil. A equação 5 expressa o cálculo realizado.

$$\% \text{ carbono fixo, } CF = 100 - (U + MV + C) \quad (5)$$

### 3.2.2. Determinação do pH e condutividade elétrica do BCA

Os valores de pH e CE do biocarvão foram determinados de acordo com a Instrução Normativa SDA N°17 de 21 de maio de 2007, na qual 1 g de amostra (equivalente à 60 mL) foi adicionada à 300 mL de água deionizada. Após o recipiente estar fechado, a suspensão foi agitada pelo período de 1h com rotação de 40 rpm. O pH foi determinado com o pHmetro de bancada (KASVI®) e a CE foi determinada com condutímetro DM-32 (Digimed®).

A instrução normativa determina que a água destilada utilizada para a suspensão deve possuir pH superior à 5,6 e CE inferior à 0,2 mS m<sup>-1</sup> (ajustada com solução de cloreto de potássio 0,01mol L<sup>-1</sup>). O método utilizado é similar ao procedimento proposto pelo *International Biochar Initiative*, em seu guia para testes em biocarvão oriundo da madeira para utilização em solo, publicada em 2015.

### 3.2.3. Análise de FTIR-ATR, FRX, poder calorífico e TGA

Para os ensaios de FTIR-ATR, FRX, poder calorífico e TGA as amostras foram trituradas à granulometria inferior à 200 µm, conforme especificação dos equipamentos.

A FTIR-ATR foi realizada no equipamento da marca *Agilent Technologies*, modelo Cary 630. Este modelo de equipamento permite algumas adaptações e foi utilizada a versão Diamond ATR, ou seja, com atenuação total da refletância, versão que não exige preparo prévio da amostra sólida. O equipamento utilizado está localizado no Laboratório de biologia molecular e toxicologia da UNISINOS.

Na FRX, foi utilizado o equipamento da marca *Shimadzu*, modelo EDX 720, composto por tubo de raios-x de Ródio e permite análise com ar, hélio ou vácuo. O equipamento de FRX está localizado no LCVMat da UNISINOS. O resultado fornecido

pelo equipamento foi semi-quantitativo, ou seja, apenas identificou a presença dos elementos majoritários (acima de 50%), minoritários (entre 5 e 50%) e à nível de traço (inferior a 5%).

A determinação do poder calorífico da casca de arroz, em duplicata, foi realizada em uma bomba calorimétrica da marca IKA, modelo C200, localizada no LCVMat. O preparo da amostra e o ensaio tiveram como referência a norma ISO 1928:2009, para determinação de poder calorífico em combustíveis sólidos.

A análise termogravimétrica foi realizada no equipamento TGA 4000, da marca Perkin Elmer, programado para que o sistema iniciasse em temperatura de 25 °C e aquecesse com taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> até a temperatura máxima de 1020 °C. O gás inerte utilizado para a análise térmica foi o nitrogênio.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foram desenvolvidos experimentos de pirólise à vácuo da casca de arroz. Os resultados obtidos nos ensaios de caracterização da casca de arroz e do biocarvão serão apresentados e discutidos neste capítulo, tendo como base publicações científicas vinculadas à aplicação do produto obtido.

Todos os ensaios de caracterização foram realizados em duplicata, sendo assim os resultados apresentados neste capítulo são a média aritmética simples dos valores obtidos.

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE ARROZ

#### 4.1.1. Análise imediata

A CA utilizada foi submetida aos ensaios de determinação de teores de umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo, sendo que os resultados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Análise imediata da casca de arroz<sup>2</sup>

% umidade	% matéria volátil (base seca)	% cinzas (base seca)	% carbono fixo (base seca)
9,18	67,98	21,14	10,88

Os resultados obtidos na análise imediata da biomassa utilizada estão de acordo com os resultados encontrados na literatura, apresentados na Tabela 1. A casca de arroz deste trabalho foi considerada uma biomassa com baixo teor de umidade, apresentando um valor de 9,18 %. O valor obtido foi satisfatório frente às comparações com os valores apresentados nas pesquisas de Soltani et al. (2015), Zhai et al. (2016) e Dunnigan et al. (2018), onde o teor de umidade da CA ficou em entre 6,5 a 10%. É importante que a CA apresente um teor baixo de umidade, pois

<sup>2</sup> Dados da literatura apresentados na Tabela 1 referentes à análise imediata da casca de arroz:

% umidade	% matéria volátil	% cinzas	% carbono fixo
6,5 a 10,61	60 a 70	15 a 23,84	10 a 23

biomassas com alto teor deste parâmetro podem reduzir a eficiência da conversão térmica, uma vez que a umidade presente interfere na quantidade de energia convertida em calor (JENKINS et al., 1998).

A CA é um subproduto agrícola com altos teores de matéria volátil e cinzas quando comparado à outras biomassas. Em relação ao teor de matéria volátil da CA estudada, o mesmo se encontra dentro da faixa encontrada na literatura. Além disso, a matéria volátil é relacionada com a porosidade do biocarvão oriundo da conversão térmica, ou seja, quanto mais elevado é este teor, maior será a porosidade do biocarvão, resultando em um produto de maior aplicabilidade da área de adsorventes e condicionadores para solo, por exemplo. (GODLEWSKA et al., 2017; NAM et al., 2018).

Quanto ao teor de cinzas obtido, o mesmo se encontra dentro da faixa de dados apresentada na Tabela 1. A casca de arroz, por ser uma biomassa de alto teor de cinzas, resulta como consequência em um biocarvão com esta mesma característica.

O teor de carbono fixo da CA -10,88 % - utilizada também está de acordo com os dados da literatura, uma vez que Dunnigan et al. (2018), Yu et al. (2016) e Jia et al. (2016) utilizaram casca de arroz com 16, 14 e 23% de carbono fixo, respectivamente, para a obtenção de biocarvões. Considerando que o poder calorífico é correlacionado com as concentrações de carbono na biomassa, o valor obtido complementa o resultado da análise calorífica e indica que a CA estudada possui potencial para aplicação em conversões energéticas (JENKINS et al., 1998).

#### **4.1.2. FRX**

A análise de FRX da casca de arroz teve perfil qualitativo, devido ao fato de que o laboratório não possui padrão de casca de arroz, sendo assim é possível apenas verificar a presença dos elementos majoritários ( $> 50\%$ ), minoritários ( $5\% < x < 50\%$ ) e à nível traço (inferior à  $5\%$ ). O resultado obtido é apresentado na Tabela 7 e está em concordância com os resultados apresentados por Zhang et al. (2015), que obtiveram dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) como composto orgânico de maior presença, seguido por óxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e pequenas quantidades de óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ), óxido sulfúrico ( $\text{SO}_3$ ), óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e outros.

Tabela 7 - FRX da casca de arroz

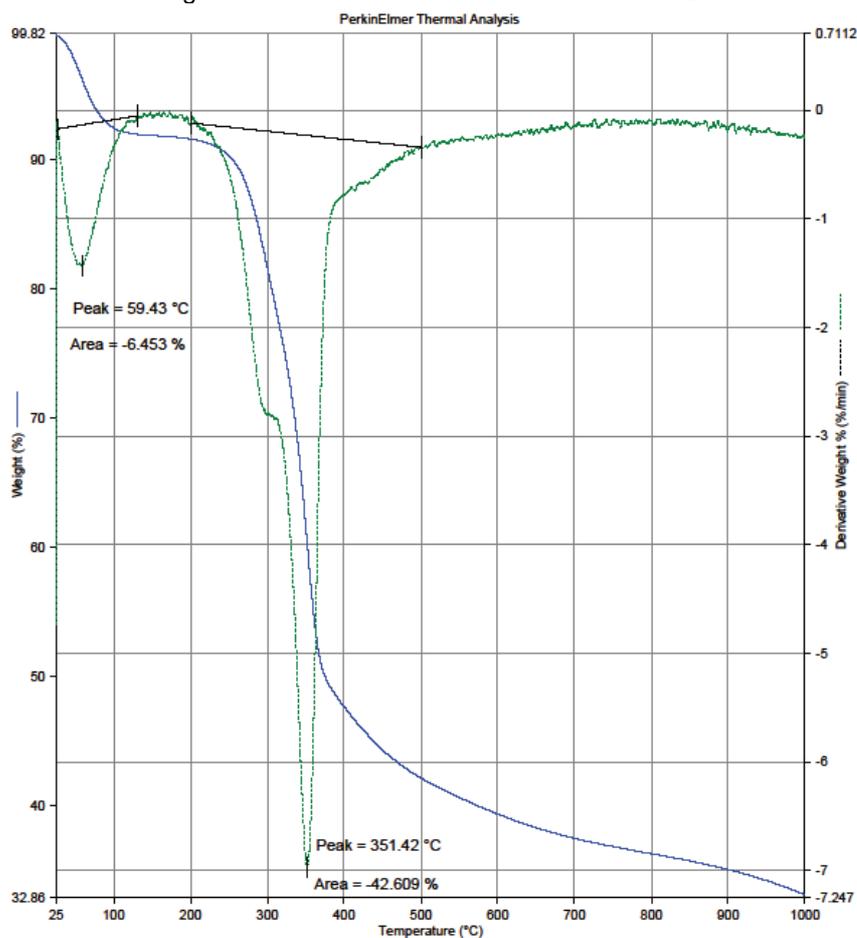
<b>Elementos majoritários (&gt;50%)</b>	<b>Menor quantidade (5% &lt; x &lt; 50%)</b>	<b>Elementos Traços (&lt; 5%)</b>
Si	K	Ca, Mn, S, Fe, Zn

#### 4.1.3. TGA e Poder calorífico

Com a finalidade de conhecer o comportamento térmico de degradação da biomassa utilizada, foi realizada a análise termogravimétrica da casca de arroz, conforme mostra a Figura 7. Analisando a curva termogravimétrica foi possível concluir que a primeira alteração, de 25 °C até aproximadamente 130 °C foi referente à retirada da umidade existente na amostra.

A partir dos 130 °C deu-se início a degradação da matéria orgânica presente na CA. Neste contexto, a decomposição da hemicelulose chegou à máxima taxa em torno de 310 °C e, após esta temperatura, a decomposição da celulose passou a dominar a reação, ocorrendo a decomposição simultânea da hemicelulose e celulose, caracterizada por um ombro na curva de DTG (derivada da análise termogravimétrica). A decomposição da celulose atingiu a taxa máxima em aproximadamente 350 °C e, observou-se novamente uma mudança na inclinação da curva em aproximadamente 400 °C, indicando que nesta temperatura, a lignina passou a dominar a reação de degradação.

Figura 7 - TGA da amostra de casca de arroz



Fonte: A autora

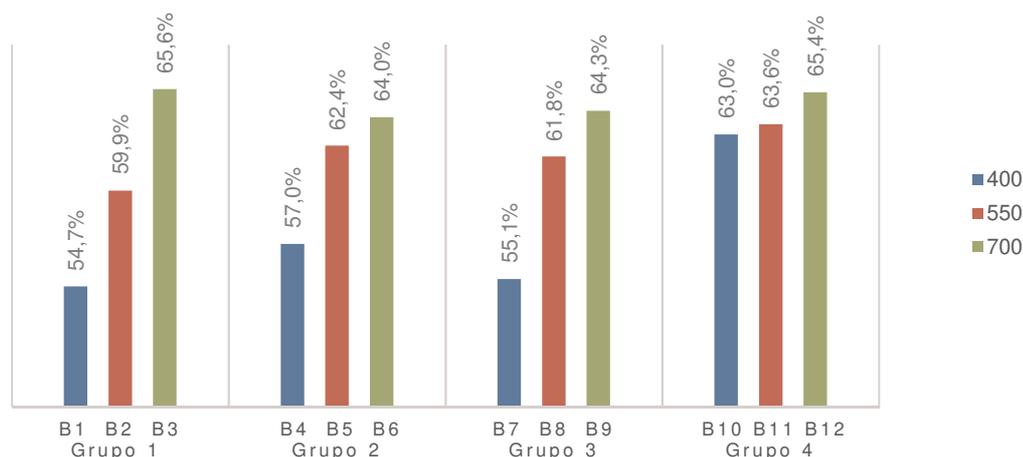
O poder calorífico (PC) da casca de arroz foi de  $14,055 \text{ MJ kg}^{-1}$ , sendo considerado similar aos valores encontrados por pesquisadores que estudaram a mesma biomassa. Yu et al. (2016) utilizaram casca de arroz com PC de  $16 \text{ MJ kg}^{-1}$  e Wang et al. (2016b) com  $15,4 \text{ MJ kg}^{-1}$ , já Jia et al. (2016) utilizou casca de arroz com poder calorífico de  $10,2 \text{ MJ kg}^{-1}$ , sendo assim variações nos valores podem ser visualizadas, porém em virtude das propriedades e origem da biomassa elas são aceitáveis. O poder calorífico apresentado pela CA a torna uma biomassa com características satisfatórias para utilização em conversões energéticas, uma vez que a madeira, biomassa amplamente utilizada para geração de energia, apresenta poder calorífico de aproximadamente  $20 \text{ MJ kg}^{-1}$  (JENKINS et al., 1998).

## 4.2. CARACTERIZAÇÃO DO BCA

### 4.2.1. Rendimento

Os resultados de rendimento dos biocarvões obtidos nos experimentos deste trabalho estão apresentados na Figura 8, sendo que a identificação dos parâmetros de pirólise utilizados para cada um dos grupos foi introduzida anteriormente na Tabela 5. O teor de cinzas não foi descontado dos resultados de rendimento dos biocarvões deste trabalho, pois se intenciona estudar o rendimento de biocarvão na íntegra para futuras avaliações de aplicabilidade.

Figura 8 - Rendimento de biocarvão da casca de arroz



Devido ao fato de que os resultados de rendimento foram bastante próximos e principalmente por esta pesquisa ter analisado a influência de três parâmetros distintos, foi realizada uma análise de variância com a finalidade de confirmar quais as variáveis que realmente influenciaram no rendimento de biocarvão.

A análise de variância é utilizada quando um experimento possui uma ou mais variáveis independentes e se faz necessário avaliar a influência desta (s) variável (s) em um único fator dependente. No caso desta etapa do trabalho, o fator dependente é o rendimento e, as variáveis independentes são a taxa de aquecimento, o tempo de residência da biomassa no reator e a temperatura máxima de operação. O método adotado foi a análise univariada ou também conhecido como ANOVA de duas vias, sendo que, o software que analisou os dados obtidos nos experimentos de pirólise foi

o IBM SPSS. Os resultados obtidos a partir da ANOVA de duas vias estão apresentados nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8 - Testes de efeitos entre sujeitos - ANOVA

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig. (p)
Modelo corrigido	327,652 <sup>a</sup>	11	29,787	1,923	,138
Intercepto	96156,498	1	96156,498	6207,692	,000
Temperatura	206,537	2	103,268	6,667	,011
Taxa	3,750E-5	1	3,750E-5	,000	,999
TRB	47,236	1	47,236	3,049	,106
Temperatura * Taxa	15,692	2	7,846	,507	,615
Temperatura * TRB	11,172	2	5,586	,361	,705
Taxa * TRB	9,114	1	9,114	,588	,458
Temperatura * Taxa * TRB	37,899	2	18,950	1,223	,328
Erro	185,879	12	15,490		
Total	96670,029	24			
Total corrigido	513,530	23			

A ANOVA de duas vias mostrou, com um nível de confiança de 95 %, que não há efeito da taxa de aquecimento, do tempo de retenção dos voláteis e das interações entre as variáveis, sobre o rendimento de biocarvão, mas há efeito da variável temperatura ( $F [2,12] = 6,667$ ;  $p < 0,05$ ). Para esta análise foi considerado que uma variável causa efeito significativo no resultado do fator dependente, quando o valor de significância - p - é inferior à 0,05. Valores-p inferiores a 0,05 indicam a significância estatística do fator, e quanto menor o valor-p, maior a alteração provocada pelo fator na correspondente variável estudada.

Devido ao fato de que a temperatura foi testada em três valores distintos e segundo a análise de variância ela possui efeito significativo sobre o rendimento de biocarvão, foi necessário realizar um teste de posterioridade, a fim de verificar a significância das temperaturas dentro deste grupo. O teste de posterioridade adotado foi o teste de amplitude de Ryan-Einot-Gabriel-Welsch (REGWQ). Esta análise separa as variáveis em colunas, sendo que aquelas variáveis que estão na mesma coluna, não apresentam diferença significativa entre si no efeito causado no fator dependente.

Tabela 9 - Teste de posterioridade (efeito sobre o rendimento)

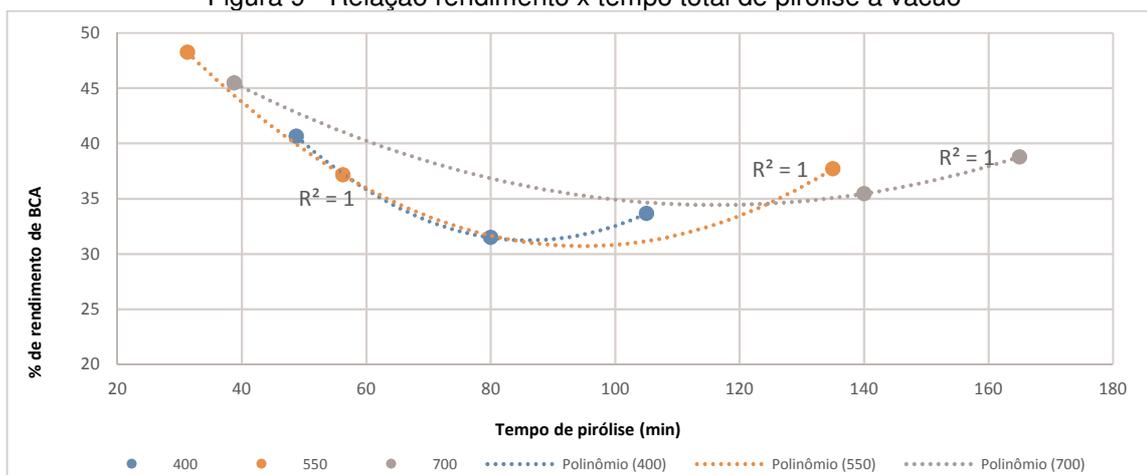
Temperatura	N	Subconjunto	
		1	2
400	8	59,22	
550	8		64,68
700	8		66,00
Sig.		1,000	,516

A tabela 9 apresenta os resultados da análise de efeito das diferentes temperaturas testadas sobre o rendimento de biocarvão. Foi verificado que as temperaturas de 550 e 700 °C não apresentam diferença significativa ( $p=0,516$ ) entre si, pois estão no mesmo subconjunto (subconjunto 2), já a temperatura de 400 °C, por estar em um subconjunto diferente, difere das outras temperaturas quanto ao efeito no rendimento. As variáveis do subconjunto 2 apresentaram um maior rendimento, entretanto é possível verificar pelo valor de  $p$  ( $p>0,05$ ) que a diferença entre as médias dos rendimentos obtidos à 550 °C e à 700 °C não possuem significância, desta forma é preferível utilizar aquela que é economicamente mais viável.

Tendo em vista que a ANOVA identificou que a temperatura máxima causa efeito no rendimento, não é possível afirmar com certeza que estes resultados estão corretos, uma vez que o dispositivo de medição de temperatura não estava posicionado em contato com a biomassa para confirmar que a temperatura ambiente medida fez jus à temperatura da biomassa. Como pode ser visto no fluxograma do processo (Figura 4), o dispositivo de medição está localizado na saída dos vapores do reator e isto pode ter causado um erro de medição.

A fim de realizar uma nova comparação, na Figura 9 foi relacionado o rendimento de biocarvão com o tempo total de experimento, porém, sem cinzas e sem umidade. Observou-se que em cada temperatura um dos pontos de rendimento apresentava um valor fora da curva e esse valor foi excluído. Mediante esse tratamento de dados percebe-se uma tendência inicial de redução do rendimento e uma elevação desse rendimento com maiores tempos de reação. Essa informação evidencia a necessidade de uma avaliação mais detalhada sobre o comportamento da casca de arroz, a fim de verificar se esta tendência pode ser resultante de reações secundárias ocorridas no ambiente de pirólise.

Figura 9 - Relação rendimento x tempo total de pirólise à vácuo



O fato de que houve um aumento na formação de BCA em amostras expostas às temperaturas mais altas (550 e 700°C) frente àquelas expostas à 400 °C e também em amostras expostas à maior tempo de reação, contradiz o que é afirmado por Carrier et al. (2011) e por Jongh, Carrier e Knoetze (2011) que o percentual de rendimento de biocarvão decresce com o aumento da temperatura de pirólise e também por longos períodos de tempo de exposição da biomassa no reator.

É possível perceber a necessidade de novas formas de investigação a fim de justificar os resultados de rendimento obtidos, como a avaliação dos teores de lignina na biomassa e a avaliação da influência da grande quantidade de silício na CA no encapsulamento do carbono - que podem resultar em uma maior quantidade de biocarvão (QU et al., 2011; AKHTAR; SAIDINA AMIN, 2012; KIM et al., 2013; QUAN; GAO; SONG, 2016).

Adicionalmente, o alto rendimento pode ser explicado pela presença de um elevado teor de cinzas na casca de arroz utilizada neste trabalho, contribuindo assim para a redução no rendimento de bio-óleo e favorecimento da produção de biocarvão (DUNNIGAN et al., 2018; GUEDES; LUNA; TORRES, 2018). Em concordância à afirmação anterior, Jongh, Carrier e Knoetze (2011) identificaram em suas pesquisas uma grande diferença entre os rendimentos de biocarvão para três amostras de biomassa, sendo que o maior rendimento foi obtido na amostra com teor de cinzas de 19,9%, valor este comparável aos 21,1% presentes na casca de arroz utilizada.

#### 4.2.2. Análise Imediata

Os resultados da determinação dos teores de umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo do biocarvão da casca de arroz, estão identificados na Tabela 10. A Figura 10 apresenta os cadinhos com as amostras para os ensaios de análise imediata, no caso as imagens da CA após a determinação do teor de umidade (a), o biocarvão após a determinação do teor de matéria volátil (b) e o biocarvão carbonizado, após a determinação de teor de cinzas (c).’

Tabela 10 - Análise imediata do BCA

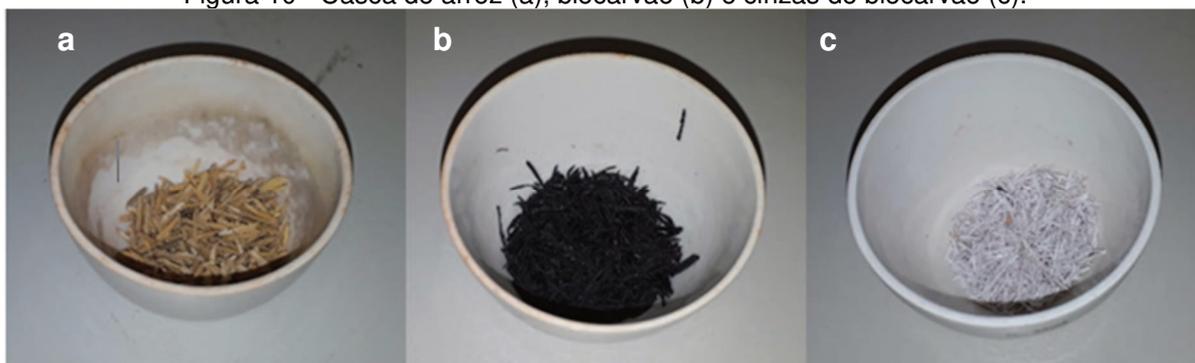
	ID <sup>3</sup>	% umidade	%matéria volátil	% cinzas	% carbono fixo
Grupo 1	B1	7,15	12,98	55,60	24,28
	B2	5,15	26,92	44,18	23,76
	B3	7,44	19,16	57,66	15,73
Grupo 2	B4	9,02	21,17	53,54	16,28
	B5	8,90	22,48	52,74	15,88
	B6	7,64	11,91	53,34	27,10
Grupo 3	B7	6,80	15,87	56,13	21,21
	B8	6,00	30,24	42,87	20,89
	B9	7,26	16,21	47,07	29,46
Grupo 4	B10	6,71	18,51	51,37	23,42
	B11	7,27	16,38	54,96	21,39
	B12	5,52	21,90	45,49	27,09

O teor de umidade das amostras foi determinado, pois era essencial para as determinações dos outros parâmetros da análise imediata, entretanto, por não ser um resultado de extrema influência para aplicação como condicionador de solo ou para comercialização, apenas se indica que o teor de umidade aceitável deve estar entre 3 e 10% (BANSAL; DONNET; STOECKLI, 1988).

---

<sup>3</sup> Grupos 1 e 2: taxa de aquecimento 5 °C min<sup>-1</sup>;  
 Grupos 3 e 4: taxa de aquecimento 20 °C min<sup>-1</sup>;  
 Grupos 1 e 3: Tempo de residência da biomassa no reator de 5 minutos;  
 Grupos 2 e 4: Tempo de residência da biomassa no reator de 30 minutos.

Figura 10 - Casca de arroz (a), biocarvão (b) e cinzas do biocarvão (c).



Fonte 1 - A autora.

Os resultados de teores de matéria volátil das amostras foram consideravelmente superiores aos valores da literatura (Tabela 11), considerando o mesmo processo de obtenção, porém segundo Yu et al. (2016) o aumento da temperatura na pirólise à vácuo, reduz os voláteis e aumenta o teor de cinzas e carbono fixo. Mukherjee; Zimmerman (2013) reportaram que biocarvões derivados de pirólise à baixa temperatura apresentam a tendência de alto teor de matéria volátil.

Os resultados de matéria volátil dos BCA desta pesquisa apresentaram baixos teores em temperatura mais baixa, ou seja, 400°C (B1, B4, B7 e B10). Convém realizar mais experimentos a fim de analisar este comportamento da biomassa além de, ser necessário uma avaliação das condições do reator de pirólise à vácuo utilizado, pois a presença de matéria volátil nos biocarvões evidencia a degradação térmica incompleta da biomassa durante a pirólise (ANGIN; SENSOZ, 2014).

A presença de um menor teor de matéria volátil no BCA é considerada um fator positivo no quesito de aplicação do mesmo para condicionar o solo ou como material adsorvente, pois quando a biomassa é aquecida e a matéria volátil liberada, ocorre a formação de poros na superfície do biocarvão. Desta forma, o baixo teor de matéria volátil presente no BCA, significa que ocorreu uma grande liberação de gases durante o processo de pirólise e a alta porosidade resulta em maior aeração do solo quando misturado ao biocarvão, para o caso de aplicação como condicionador e no caso de material adsorvente, uma maior quantidade de poros para preenchimento (GODLEWSKA et al., 2017; NAM et al., 2018; O'CONNOR et al., 2018)

Como já foi citado anteriormente, a casca de arroz é uma biomassa com alto teor de cinzas, que está relacionado com a redução nos teores de carbono, nitrogênio, hidrogênio e oxigênio e mais de 96% destas cinzas ficam retidas no biocarvão,

portanto, é perfeitamente justificável que o BCA apresente também um elevado teor de cinzas. Este fato foi comprovado pelos resultados obtidos nos ensaios de caracterização e o ponto favorável desta característica é que biocarvões com altos teores de cinzas são considerados para o uso como condicionador de solo, por melhorar a fertilidade do mesmo (IBI, 2010; LIU et al., 2011; ANGIN; SENSOZ, 2014; DUNNIGAN et al., 2018).

Na maioria dos casos, o teor de cinzas tende a aumentar à medida que a temperatura da pirólise aumenta e, tendo em vista os resultados obtidos, este padrão não foi mantido nos experimentos realizados. O grupo 4 foi o único que se encaixou nesta afirmação, apresentando um percentual de cinzas superior no biocarvão obtido com maior temperatura, entretanto nos outros grupos (1, 2 e 3) este padrão não se manteve (SHEN; ZHAO; SHAO, 2014; DUNNIGAN et al., 2018).

Tabela 11 - Análise imediata teórica do BCA de pirólise à vácuo

	<b>% umidade</b>	<b>%matéria volátil</b>	<b>% cinzas</b>	<b>% carbono fixo</b>
YANG et al., 2014	-	7,50	75,70	16,80
DUNNIGAN et al., 2018	-	-	47,30	-
JIA et al., 2016	2,44	5,72	66,81	23,60
CAI; DAI; LIU, 2018	-	18,97	46,02	32,60
ALVAREZ et al., 2015	-	12,80	51,30	36,00

Os resultados de teores de cinzas dos biocarvões desta pesquisa não aumentam com o aumento da temperatura, conforme sinalizam Shen; Zhao; Shao, 2014 e Dunnigan et al., 2018, mas estão de acordo com a faixa de valores apresentados na bibliografia. Faz-se possível esta afirmação, pois pesquisas com pirólise à vácuo da casca de arroz, obtiveram resultados bastante parecidos aos obtidos neste trabalho, a Tabela 11 apresenta um compilado dos resultados obtidos na literatura para os ensaios de análise imediata.

Os teores de carbono fixo do BCA estão dentro da faixa de comparação apresentada na Tabela 11, entretanto Carrier et al. (2011) e Angin; Sensoz (2014) visualizaram em suas pesquisas que à medida que o aquecimento da pirólise aumenta, é promovida a ocorrência de reações secundárias, como condensações dos voláteis e re-polimerizações, resultando em um biocarvão com predominância de carbono. Como foi visto anteriormente, em relação aos teores de cinzas, os valores

de carbono fixo no biocarvão não se enquadraram nesta afirmação e a justificativa para estes resultados pode ser devido ao erro de medição da temperatura da biomassa, o que pode acarretar em temperaturas diferentes daquelas medidas no ambiente.

#### 4.2.3. pH e condutividade elétrica

As amostras de BCA oriundas da pirólise à vácuo apresentaram resultados de pH próximo à neutralidade (entre 6 e 7,5) e baixa CE, conforme apresentado na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultados de pH e condutividade elétrica dos BCA

	ID	pH	CE ( $\mu\text{S/cm}$ )
<b>Grupo 1</b>	B1	6,88	21,03
	B2	7,25	33,20
	B3	6,80	44,18
<b>Grupo 2</b>	B4	6,83	27,19
	B5	6,78	33,47
	B6	6,55	38,52
<b>Grupo 3</b>	B7	6,21	20,95
	B8	7,18	28,68
	B9	7,53	34,21
<b>Grupo 4</b>	B10	6,38	29,23
	B11	7,21	32,49
	B12	7,48	33,84

Carrier et al (2012) obtiveram um valor de pH próximo ao obtido nesta pesquisa (pH 6,56), utilizando o mesmo método de pirólise à vácuo, entretanto o biocarvão era oriundo da cana-de-açúcar. O pH levemente ácido contrasta com resultados normalmente encontrados na bibliografia (10,43 em Jia et al., 2016), que são alcalinos ou levemente alcalinos quando o biocarvão é resultante da pirólise convencional, entretanto Bhowmick; Sarmah; Sem, (2018), realizaram pirólise à vácuo da casca de arroz (500 °C) e o pH do biocarvão obtido foi de 8,33. Os resultados de pH dos grupos 3 e 4 apresentaram um acréscimo à medida que a temperatura aumentou. Este comportamento é esperado, porque o aumento da desvolatilização durante a pirólise tende a resultar em biocarvões com predominância de carbono em sua composição. Este mesmo comportamento não foi observado nos grupos 1 e 2 (ANGIN; SENSÖZ, 2014).

O valor de pH das amostras de BCA pode ser atribuído à uma alta acidez superficial, no entanto para a confirmação desta hipótese, uma pesquisa mais aprofundada deverá ser realizada (CARRIER et al., 2012). De acordo com a forma de utilização, biocarvões com pH levemente ácidos podem ser benéficos para solos com o pH alcalino, pois a adição deste produto acarreta em alterações do pH do solo. (GLASER; LEHMANN; ZECH, 2002; TAN, 2010).

A condutividade elétrica (CE) mede a quantidade de íons - ânions e cátions - solúveis presentes no material e, de acordo com Downie et al. (2009), a quantidade destes íons solúveis reduz com o aumento da temperatura, uma vez que os minerais sofrem transformação térmica juntamente com a matriz carbonácea. Entretanto esta informação não foi percebida nos resultados obtidos nesta pesquisa, já que a condutividade elétrica dos BCA aumentou com o aumento da temperatura de pirólise em todos os grupos estudados.

A baixa condutividade elétrica está intimamente ligada aos baixos teores de íons livres no biocarvão e essa afirmação foi comprovada pela análise de FRX (Tabela 13), onde foram determinados elementos à níveis de traços que quando em solução aumentam a CE, como por exemplo cloro, potássio, cálcio e fósforo. Além de que, os baixos teores de íons livres podem ser resultantes da influência do vácuo na formação da estrutura cristalina do biocarvão, uma vez que a alta CE está relacionada com o alinhamento dos compostos aromáticos (FREITAS et al., 1999; CARRIER et al., 2012).

O tempo de residência da biomassa no reator foi o parâmetro que mais influenciou nos resultados de CE, além da temperatura, pois os biocarvões que ficaram expostos por mais tempo aos voláteis apresentaram CE maior do que as amostras que ficaram apenas 5 minutos. Como forma de comparação, O'Connor et al. (2018) obtiveram biocarvão com condutividade elétrica de 871  $\mu\text{S}/\text{cm}$  enquanto, a média de CE desta pesquisa foi de 24,6  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para 400°C, 32  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para 550°C e 37,8  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para pirólise a 700 °C.

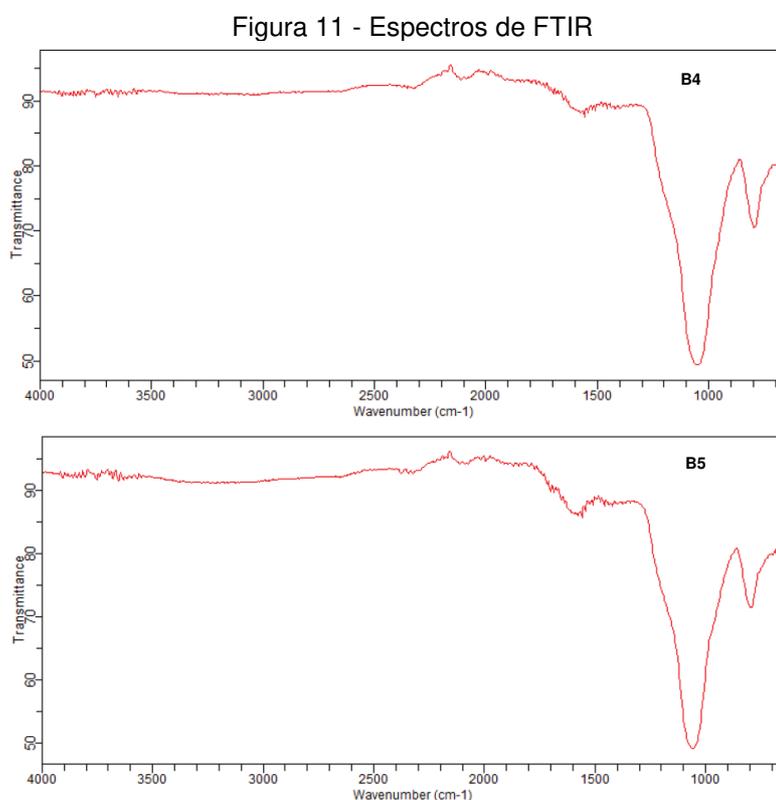
A baixa CE do biocarvão obtido pode ser considerada um fator positivo para a utilização como condicionador do solo, pois uma grande quantidade de íons disponíveis no solo pode afetar a flocculação do mesmo, de forma que sua estrutura se torne instável, altos teores de CE podem diminuir a absorção de água pelas raízes das plantas, causar desequilíbrios nutricionais e algumas culturas são sensíveis ao

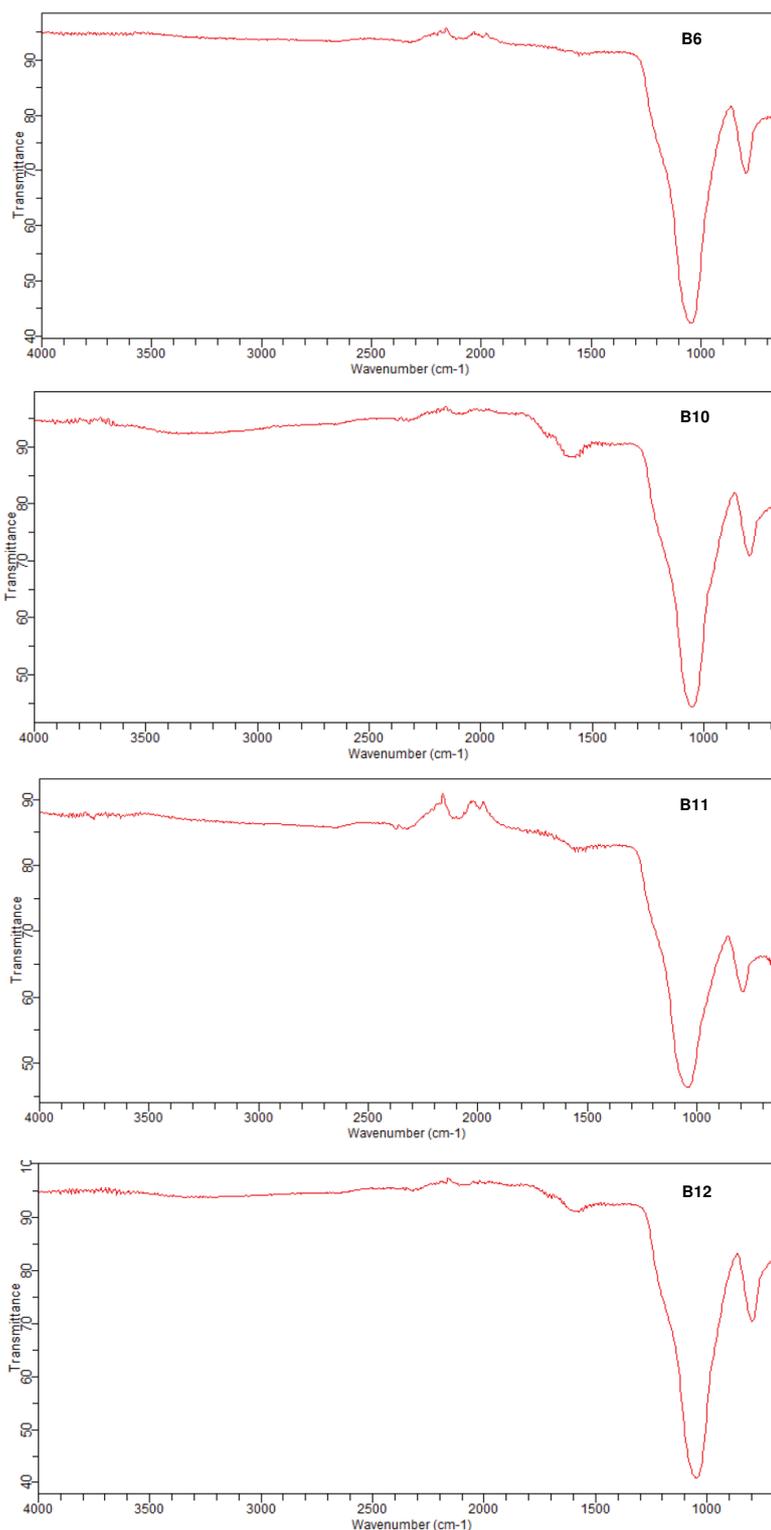
aumento na concentração dos sais formados a partir dos íons livres do biocarvão (BRADY; WEIL, 2002; CARRIER et al 2012).

#### 4.2.4. FTIR-ATR

A espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier modo de reflexão total atenuada (FTIR-ATR) foi realizada em algumas amostras, consideradas representativas. Os espectros obtidos nas análises estão apresentados abaixo na Figura 11. É importante salientar que as análises espectroscópicas no infravermelho possuem a finalidade de identificar qualitativamente os grupos funcionais presentes nos biocarvões e as alterações nos mesmos decorrentes dos parâmetros utilizados na pirólise.

Foram analisadas as amostras em que o TRB foi maior (30 minutos), pois acredita-se que quando as reações de pirólise da biomassa ocorrem lentamente, aumenta-se o ordenamento do retículo cristalino do biocarvão e resulta em poros melhor desenvolvidos (LUA et al., 2004).





Com base nos espectros das amostras B4, B5, B6, B10, B11 e B12 foi possível perceber que as mesmas apresentaram um padrão, ou seja, as alterações nos mesmos comprimentos de onda foram apresentadas em todos os espectros, variando apenas na intensidade das bandas. A banda de absorção em todos os espectros, em

900-1300  $\text{cm}^{-1}$ , é devida ao estiramento assimétrico de ligações silício-oxigênio-silício (Si-O-Si), enquanto a banda na região de 800-900  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada com os estiramentos simétricos das vibrações de Si-O. A presença destas ligações pode ser comprovada pelos altos teores de sílica na casca de arroz (Tabela 12) (GOYAL; SEAL; SAXENA, 2008; LI et al., 2015).

As bandas de absorção entre 1500 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ , representam os estiramentos C-OH dos anéis aromáticos (compostos fenólicos) e C=O das vibrações de ácidos carboxílicos, comprovando os dados de pH levemente ácido das amostras de BCA (SOCRATES, 1997; HESSE, et al., 1991; NAKANISHI & SOLOMON, 1977). As vibrações que os espectros apresentam no comprimento de onda de 1900 a 2400  $\text{cm}^{-1}$  são referentes às ligações de hidrocarbonetos (C-H). Foi possível observar que a intensidade dessas vibrações altera de uma amostra para outra, entretanto estão presentes em todos os espectros (ANGIN; SENSÖZ, 2014; LI; CHEN, 2018).

#### 4.3. FRX

O potencial de aplicação dos BCAs é definido pela sua composição química, que foi determinada por fluorescência de raios-X (Tabela 13). Os compostos presentes são derivados de frações inorgânicas presentes na matriz carbonosa. Os resultados de FRX foram qualitativos, uma vez que o padrão de cinza de casca de arroz não foi adequado para o biocarvão obtido, pois os altos teores de cinzas presente nas amostras impossibilitaram a quantificação dos compostos.

Tabela 13 - espectrometria de fluorescência de raios-x

ID	Elementos majoritários (>50%)	Menor quantidade (5% < x < 50%)	Elementos Traços (< 5%)
B1	Si	–	P, S, K, Ca, Mn, Fe, Zn
B2	Si	–	P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn
B3	Si	–	P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn
B4	Si	–	P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn
B5	Si	–	P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn
B6	Si	–	P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn
B7	Si	–	P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn
B8	Si	–	P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn
B9	Si	–	P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn
B10	Si	–	P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn
B11	Si	–	P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn
B12	Si	–	P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn

Assim como evidenciado na bibliografia e nos espectros de FTIR-ATR (Fig. 8), o biocarvão da casca de arroz possui compostos de silício, representando mais de 50% da composição da amostra, conforme a Tabela 13.

Ao comparar-se os resultados de análise de nutrientes da biomassa original (Tabela 7) e os resultados dos biocarvões (Tabela 13), percebe-se que o silício é o elemento majoritário em ambos, portanto, o tratamento termoquímico não alterou esta propriedade. Contudo, o potássio deixou de ser um elemento minoritário como estava apresentado nos resultados da casca de arroz, para ser apresentado em baixas concentrações nos biocarvões.

O processo de pirólise à vácuo tornou mais significativa a parcela de alguns nutrientes, que na biomassa não puderam ser detectados devido à concentração baixa, como fósforo, cloro (Cl) e titânio (Ti). Enxofre (S), cálcio (Ca), manganês (Mn), ferro (Fe) e zinco (Zn) foram nutrientes identificados tanto na casca de arroz como nos biocarvões em baixas concentrações.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 13 e comparando-se com os dados da Tabela 7, concluiu-se que os parâmetros de pirólise não influenciaram na presença do nutriente majoritário nos biocarvões (silício), contrariando as pesquisas de Wu et al. (2012) e Wang et al. (2013) que concluíram que a temperatura varia as concentrações de macronutrientes dos biocarvões. Por outro lado, o tratamento termoquímico causou grande influência apenas na presença de nutrientes com concentrações abaixo de 5% do total da amostra, ou seja, as amostras de biocarvão apresentaram mais traços de nutrientes do que a biomassa original, fato este que também foi concluído por Enders et al. (2012) e por Zhang et al. (2012).

## 5. CONCLUSÃO

Frente ao crescimento populacional e conseqüente aumento na demanda energética e expansão na produção agrícola, surge a necessidade de ampliar a utilização de fontes energéticas alternativas. Neste contexto, a casca de arroz que é considerada um resíduo agrícola, aparece como uma opção para ser utilizada na geração de energia, apresentando também um destino adequado à um passivo ambiental.

Neste sentido, o presente estudo de pirólise a vácuo da casca de arroz procurou estudar a influência de três parâmetros de operação nas características do biocarvão resultante. Os parâmetros estudados foram: temperatura máxima, taxa de aquecimento do reator e tempo de residência da biomassa no reator de pirólise.

O rendimento de BCA em função da temperatura foi em média 57%, 62% e 65% para 400 °C, 550 °C e 700 °C, respectivamente. Estes valores de rendimento foram considerados elevados e ocorreram em todos os parâmetros estudados. Com base na análise de variância, concluiu-se que único parâmetro que causou efeito significativo nos rendimentos de BCA na pirólise à vácuo, foi a temperatura máxima de processo. Os parâmetros de taxa de aquecimento e tempo de residência dos voláteis não apresentaram efeito significativo frente ao rendimento, nem as diferentes interações entre os parâmetros utilizados.

O parâmetro de temperatura máxima medido não pode ser considerado confiável, uma vez que o reator de pirólise apresentava apenas um medidor de temperatura e o mesmo não estava em contato direto com a biomassa. Desta forma, novos experimentos deverão ser realizados a fim de se verificar a real temperatura da biomassa e se a mesma continua influenciando no rendimento. Acredita-se também, que o rendimento elevado possa estar vinculado ao alto teor de cinzas da casca de arroz utilizada, entretanto esta informação deve ser verificada.

Os resultados de pH dos biocarvões com taxa de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup> apresentaram um padrão de aumento à medida que a temperatura da pirólise aumentava, entretanto esta variação não alterou o caráter próximo da neutralidade (6,2 – 7,5) nos biocarvões.

Quanto à condutividade elétrica, os BCAs de 400 °C apresentaram valores inferiores aos produzidos à 700 °C, ou seja, o aumento da temperatura da pirólise à vácuo causou alteração condutividade elétrica dos BCAs.

Os resultados obtidos de FRX e de FTIR foram utilizados principalmente para complementar a interpretação de outros experimentos e para estes, não foi percebida alteração devido aos três parâmetros de processo analisados. Entretanto foi constatado, pelo FRX, que o processo de pirólise em si tornou significativa as parcelas de alguns micronutrientes que na biomassa original não haviam sido detectados

O teor de cinzas mais baixo obtido foi 42,8% referente à amostra B8 e o maior foi 57,6% na amostra B3, acredita-se que a taxa de aquecimento lenta da biomassa resulte em reações ordenadas, permitindo que durante a carbonização do biocarvão uma quantidade maior de partículas orgânicas sejam degradadas, conseqüentemente apresentando um menor teor de cinzas. Os teores obtidos de matéria volátil do BCA mantiveram uma relação com os teores de cinzas, pois em amostras em que o teor de cinzas foi elevado, a matéria volátil reduziu e vice-versa.

Por sua vez, os resultados de teores de carbono fixo foram considerados adequados e em coerência com a bibliografia, entretanto, este teor deveria ter mantido uma proporção inversa ao teor de matéria volátil (conforme Tabela 7). Estes resultados podem estar associados às condições operacionais do reator de pirólise. Portanto, uma maior atenção deve ser dada à estas determinações, a fim de verificar se os resultados são devidos às características da casca de arroz ou às condições de operação.

Frente aos dados obtidos, conclui-se que a escolha do biocarvão com base nas características químicas irá depender da utilização final deste produto, entretanto, avaliando-se apenas a obtenção de uma maior quantidade e o processo economicamente mais viável, recomenda-se a utilização de 550 °C de temperatura máxima, 20 °C min<sup>-1</sup> de taxa de aquecimento e 5 minutos de tempo de residência da biomassa no reator. No entanto, trabalhos futuros devem ser conduzidos a fim de comprovar os dados preliminares obtidos neste trabalho.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o processo de pirólise nas mesmas condições de operação, entretanto com atmosfera inerte;
- Avaliar a pirólise à vácuo com temperaturas inferiores às testadas nesta pesquisa;
- Recuperar o bio-óleo e os gases, além de avaliar a possibilidade de recuperação energética;
- Avaliar e modificar, se necessário, os acessórios de controle do reator de pirólise;
- Estudar o resíduo sólido aderido nas paredes do reator após os experimentos de pirólise;
- Estudar a viabilidade econômica da aplicação das diferentes condições de operações.

## REFERÊNCIAS

ABDUR, R.; YUSRI, H. M.; RABIA, S. Bioenergy from anaerobic digestion in Pakistan: potential, development and prospects. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v. 59, p. 264-275, 2016.

AKHTAR, J.; SAIDINA AMIN, N. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. **Renew. Sustain. Energy**, v. 16, p. 5101 – 5109, 2012.

ALVAREZ, J. et al. Upgrading the rice husk char obtained by flash pyrolysis for the production of amorphous silica and high quality activated carbon. **Bioresource Technology**, v. 170, p. 132–137, 2014.

ALVAREZ, J. et al. Physical Activation of Rice Husk Pyrolysis Char for the Production of High Surface Area Activated Carbons. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 29, p. 7241–7250, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D3172**: Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke. West Conshohocken, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D3173**: Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke. West Conshohocken, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D3174**: Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal. West Conshohocken, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D3175**: Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke. West Conshohocken, 2011.

AMJAD, S. et al. Biogas: renewable energy resource for Pakistan. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 2833–2837, 2011.

ANGIN, D.; ŞENSÖZ, S. Effect of Pyrolysis Temperature on Chemical and Surface Properties of Biochar of Rapeseed (*Brassica napus* L.). **International Journal of Phytoremediation**, v. 16, n. 7–8, p. 684–693, 2014.

ARMESTO, L. et al. Combustion behavior of rice husk in a bubbling fluidized bed. **Biomass and bioenergy**, v. 23, p.171-179, 2002.

BALAT, M. et al. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. **Energy Conversion and Management**, v. 50, p. 3147–3157, 2009;

BANSAL, R. C.; DONNET, J. B.; STOECKLI, F. **Active Carbon**. Marcel Dekker Inc. New York, 1988. Livro eletrônico.

BEENACKERS, A.; BRIDGEWATER, A. Gasification and pyrolysis of biomass in Europe. **Pyrolysis and gasification**, v. 1, p. 129-155, 1989.

BENALLAL, B. et al. Characterization of pyrolytic light naphtha from vacuum pyrolysis of used tyres comparison with petroleum naphtha. **Fuel**, v. 74, p. 1589-1594, 1995.

AZIZ, N. S. B.; NOR, M. A. B. M.; MANAF, S. F. B. A. Sustainability of biochar produced from biomass waste as soil amendment. **Procedia - Social and Behavioral Sciences**, v.195, p.2457-2465, 2015.

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

BRADY, N. C; WEIL, R. R. **The Nature and Properties of Soils**. 13 ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2002.

BRASIL – AGENCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL). Biomassa. Brasília, DF, [2017?] Disponível em: [http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/biomassa/5\\_3.htm](http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/biomassa/5_3.htm). Acesso em: 12 dez. 2017.

BRASIL. Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB). **Séries Históricas de Área Plantada, Produtividade e Produção, Relativas às Safras 1976/77 a 2015/16 de Grãos, 2001 a 2016 de Café, 2005/06 a 2016/17 de Cana-de-Açúcar**. Brasília, DF, 2016. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/serie-historica-das-safras>. Acesso em: 03 Jan. 2018b.

BRASIL – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Levantamento Sistemático da Produção Agrícola – LSPA. Brasília, DF, [2018?] Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas-novoportal/economicas/agricultura-e-pecuaria/9201-levantamento-sistematico-da-producao-agricola.html?&t=destaques>. Acesso em: 05 nov. 2017.

BRASIL. **Lei nº 12.305/ 2010, de 2 de agosto de 2010**. Institui a política nacional de resíduos sólidos. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm). Acesso em: 06 fev. 2018.

BRIDGEWATER, A. IEA Bioenergy Update 27: Biomass Pyrolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 31, p. 1-5, 2007.

BRIDGEWATER, A.; BRIDGE, S. A review of biomass pyrolysis and pyrolysis Technologies. **Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization**, v. 1, p. 11-93, 1991.

BRIDGEWATER, A.; PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis processes for biomass. **Renewable and sustainable energy Reviews**, v. 4, p. 1-73, 2000.

BRIDGWATER, A.; TOFT, A.; BRAMMER, J. A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 6, p. 181 – 246, 2002.

BHOWMICK, G.; SARMAH, A. K.; SEM, R. Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels and value added products. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 1144-1154, 2018.

BOE, K. et al. State indicators for monitoring the anaerobic digestion process. **Water Research**, v. 44, n. 20, p. 5973–5980, 2010.

CABRERA, M. et al. Characterisation and technical feasibility of using biomass bottom ash for civil infrastructures. **Construction and Building Materials**, v. 58, p. 234–244, 2014.

CAI, W.; DAI, L.; LIU, R. Catalytic fast pyrolysis of rice husk for bio-oil production. **Energy**, v. 154, p. 477–487, 2018.

CAI, W. et al. Bio-oil production from fast pyrolysis of rice husk in a commercial-scale plant with a downdraft circulating fluidized bed reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 171, n. December 2017, p. 308–317, 2018.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber Editora, 2004.

CARRIER, M. et al. Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 96, p. 24–32, 2012.

CARRIER, M. et al. Comparison of slow and vacuum pyrolysis of sugar cane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 90, n. 1, p. 18–26, 2011.

CHAN, K.Y. et al. Agronomic values of green waste biochar as a soil amendment. **Australian Journal of Soil Research**, v. 45, p. 629-634, 2007.

CHOI, J. et al. Tuning the physicochemical properties of biochar derived from Ashe juniper by vacuum pressure and temperature. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 4, p. 3649–3655, 2017.

COLTRO, L. et al. Environmental profile of rice production in Southern Brazil: A comparison between irrigated and subsurface drip irrigated cropping systems. **Journal of Cleaner Production**, v. 153, p. 491–505, 2017.

CORTEZ, L.; LORA, E.; AYARZA, J. Biomassa no Brasil e no mundo. In: CORTEZ, L.; LORA, E.; GÓMEZ, E. (Org.). **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2008.

DA SILVA, C. M. S. et al. Biomass torrefaction for energy purposes – Definitions and an overview of challenges and opportunities in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. August 2017, p. 2426–2432, 2018.

DEMIRBAS, A. Partly chemical analysis of liquid fraction of flash pyrolysis products from biomass in the presence of sodium carbonate. **Energy Conversion and Management**, v. 43, p. 1801–1809, 2002.

DEWAYANTO, N.; ISHA, R.; NORDIN, M. R. Use of palm oil decanter cake as a new substrate for the production of bio-oil by vacuum pyrolysis. **Energy Conversion and Management**, v. 86, p. 226–232, 2014.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, 2017.

DUNNIGAN, L. et al. Production of biochar from rice husk : Particulate emissions from the combustion of raw pyrolysis volatiles. *Journal of Cleaner Production*, v. 172, p. 1639–1645, 2018.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Balanco energético nacional: ano base 2015**. Brasil, 2016, disponível em: [https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio\\_Final\\_BEN\\_2016.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2016.pdf). Acesso em: 15 out. 2017.

ENDERS, A. et al. Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. **Bioresources Technology**, v. 144, p. 644-653, 2012.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Wood residue Combustion in Boilers (AP-42)**. Estados Unidos, 2003. Disponível em: <https://www3.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch01/final/c01s06.pdf>. Acesso em: 07 out. 2017.

ERIKKSON, O.; LINDGREN, B. O. About the Linkage between Lignin and Hemicelluloses in Wood. **Svensk Papperstidning**, 80 (1977) 59-63.

FAN, Y. et al. Catalytic upgrading of pyrolytic vapors from the vacuum pyrolysis of rape straw over nanocrystalline HZSM-5 zeolite in a two-stage fixed-bed reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 108, p. 185–195, 2014.

FAN, Y. et al. Rape straw as a source of bio-oil via vacuum pyrolysis: Optimization of bio-oil yield using orthogonal design method and characterization of bio-oil. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 106, p. 63–70, 2014b.

FERNANDES, I. J. et al. Characterization of rice husk ash produced using different biomass combustion techniques for energy. **Fuel**, v. 165, p. 351–359, 2016.

FERNÁNDEZ, R. G. et al. Study of main combustion characteristics for biomass fuels used in boilers. **Fuel Processing Technology**, v. 103, p. 16–26, 2012.

FREITAS, J. C. C.; BONAGAMBA, T. J.; EMMERICH, F. G. <sup>13</sup>C high-resolution solid-state NMR study of peat carbonization. **Energy and Fuels**, v. 13, p. 53-59, 1999.

FOGARASI, S.; CORMOS, C. C. Assessment of coal and sawdust co-firing power generation under oxy-combustion conditions with carbon capture and storage. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 3527–3535, 2017.

FONSECA, H. et al. Arroz: produção, pré-processamento e transformação agroindustrial. São Paulo: Séc. Indústria e comércio, v. 1, p. 17-33, 1983.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). Rice market monitor. Estados Unidos, 2017. Disponível em: <http://www.fao.org/economic/est/publications/rice-publications/rice-market-monitor-rmm/en/>. Acesso em: 22 nov. 2017.

FUKASAWA, T. et al. Utilization of incineration fly ash from biomass power plants for zeolite synthesis from coal fly ash by hydrothermal treatment. **Fuel Processing Technology**, v. 167, p. 92–98, 2017.

FUMACENSE ALIMENTOS. **História do arroz**. Brasil, [2018?]. Disponível em: <http://www.fumacensealimentos.com.br/index.php?id=arroz>. Acesso em: 06 jan. 2018.

GAI, C.; DONG, Y.; ZHANG, T. The kinetic analysis of the pyrolysis of agricultural residue under non-isothermal conditions. **Bioresource Technology**, v. 127, p. 298–305, 2013.

GARCÍA-PÉREZ, M.; CHAALA, A.; ROY, C. Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 65, n. 2, p. 111–136, 2002.

GARCÍA, R. et al. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. **Bioresource Technology**, v. 103, n. 1, p. 249–258, 2012.

GLASER, B.; LEHMANN, J.; ZECH, W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal - a review. **Biology and Fertility of Soils**, v. 35, p. 219-230, 2002.

GODLEWSKA, P. et al. Bioresource Technology Biochar for composting improvement and contaminants reduction. A review. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 193–202, 2017.

GONÇALVES, M.; BERGMANN, C. Thermal insulators made with rice husk ashes: Production and correlation between properties and microstructure. **Construction and Building Materials**, v. 21, p. 2059–2065, 2007.

GOYAL, H.; SEAL, D.; SAXENA, R. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, p. 504–517, 2008.

GUEDES, R. E.; LUNA, A. S.; TORRES, A. R. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 129, n. November 2017, p. 134-149, 2018.

GU, S. et al. A detailed study of the effects of pyrolysis temperature and feedstock particle size on the preparation of nanosilica from rice husk. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 540–549, 2013.

HAMMOND, J. et al. Prospective life cycle carbon abatement for pyrolysis biochar systems in the UK. **Energy Policy**, v. 39, p. 2646-2655, 2011.

HOBBS, P. R.; SAYRE, K.; GUPTA, R. The role of conservation agriculture in sustainable agriculture. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 363, n. 1491, p. 543–555, 2008.

HOFFMANN, R. et al. Aproveitamento de cinza produzida na combustão da casca de arroz: estado da arte. In: **IX Congresso brasileiro de energia – IV Seminário Latino-americano de energia**, 2002, Rio de Janeiro. Soluções para a energia do Brasil – Anais, v. 3, p. 1138-1143.

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.

INTERNATIONAL BIOCHAR INITIATIVE (IBI). **Guidelines on practical aspects of biochar application to field soil in various soil management systems**. New York, 2010.

INTERNATIONAL BIOCHAR INITIATIVE (IBI). **Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar That is Used in Soil**. New York, 2015

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Large industrial users of energy biomass – Task 40**. França, 2013. Disponível em: <<http://task40.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2013/09/t40-large-industrial-biomass-users.pdf>>. Acesso em: 05 set. 2017.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Renewables Information: Overview (2017 edition)**. França, 2017. Disponível em: <<https://webstore.iea.org/renewables-information-2017-overview>>. Acesso em: 11 nov. 2017.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Thermal gasification facilities - Task33**. França, 2012. Disponível em: <[http://task33.ieabioenergy.com/app/webroot/files/file/Newsletter/Newsletter\\_Volume1.pdf](http://task33.ieabioenergy.com/app/webroot/files/file/Newsletter/Newsletter_Volume1.pdf)>. Acesso em: 05 set. 2017.

JENKINS, B. et al. Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology*, v. 54, n. 1–3, p. 17–46, 1998.

JIA, B. et al. The influence of biochar addition on chicken manure composting and associated methane and carbon dioxide emissions. *Bioresource*, v. 11, n. Lehmann 2007, p. 5255–5264, 2016.

JONGH, W. A.; CARRIER, M.; KNOETZE, J. H. Vacuum pyrolysis of intruder plant biomasses. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, n. 1, p. 184–193, 2011.

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

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.

KIM, S.W. et al. Bio oil from the pyrolysis of palm and Jatropha wastes in a fluidized bed. **Fuel Process. Technol.** V. 108, p. 18–124, 2013.

KIRTAY, E. Recent advances in production of hydrogen from biomass. **Energy Conversion and Management**, v. 52, p. 1778–1789, 2011.

KOIDE, R. T. et al. Biochar amendment of soil improves resilience to climate change. **GCB Bioenergy**, v. 7, n. 5, p. 1084–1091, 2015.

LE VAN, K.; LUONG THI, T. T. Activated carbon derived from rice husk by NaOH activation and its application in supercapacitor. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 24, n. 3, p. 191–198, 2014.

LI, M. et al. Nanosilica/carbon composite spheres as anodes in Li-ion batteries with excellent cycle stability. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p. 1476–1482, 2015.

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

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

LIU, Y. et al. A sustainable route for the preparation of activated carbon and silica from rice husk ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 2–3, p. 1314–1319, 2011.

LUA, A. C.; YANG, T; GUO, J. Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 72, p. 279–287, 2004.

LUENGO, C.; FELFLI, F.; BEZZON, G. Pirólise e torrefação de biomassa. In: CORTEZ, L.; LORA, E.; GÓMEZ, E. (Org.). **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2008.

MABROUKI, J. et al. Simulation of the fast pyrolysis of Tunisian biomass feedstocks for bio-fuel production. **Comptes Rendus Chimie**, v. 19, n. 4, p. 466–474, 2016.

MADANAYAKE, B. N. et al. Biomass as an energy source in coal co-firing and its feasibility enhancement via pre-treatment techniques. **Fuel Processing Technology**, v. 159, p. 287–305, 2017.

MARSHALL, W. E; WADSWORTH, J. I. **Rice science and technology**. Nova Iorque: Marcel Dekker, p.2-19, 1994. Livro eletrônico.

MARTIN, F. M. **El carbón vegetal**. Madri: Mundi-prensa Castelló, 1989. Livro eletrônico.

MASEK, O. et al. Microwave and slow pyrolysis biochar - Comparison of physical and functional properties. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 100, p. 41-48, 2013.

MAYER, F. D.; HOFFMANN, R.; RUPPENTHAL, J. E. Gestão Energética, Econômica e Ambiental do Resíduo Casca de Arroz em Pequenas e Médias Agroindústrias de Arroz. **XIII SIMPEP**, p. 1-11, 2006.

MCHENRY, Mark P. Agricultural bio-char production, renewable energy generation and farm carbon sequestration in Western Australia: Certainty, uncertainty and risk. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 129, p. 1-7, 2009.

MORAIS, M. R. et al. **Obtenção de briquetes de carvão vegetal de cascas de arroz utilizando baixa pressão de compactação**. Anais 6º Encontro de energia no meio rural, p. 1-8, 2006. Manaus, 2006.

MUNTOHAR, A. S. Utilization of Uncontrolled Burnt Rice Husk Ash in Soil Improvement. **Civil Engineering Dimension**, v. 4, n. 2, p. pp.100-105, 2002.

MUKHERJEE, A.; ZIMMERNMAN, A. R. Organic carbon and nutrient release from a range of laboratory-produced biochars and biochar-soil mixtures. **Geoderma**, v. 193-194, p. 122-130, 2013.

NAM, W. L. et al. Production of bio-fertilizer from microwave vacuum pyrolysis of palm kernel shell for cultivation of Oyster mushroom (*Pleurotus ostreatus*). **Science of the Total Environment**, v. 624, p. 9–16, 2018.

NAQVI, S. R. et al. Potential of biomass for bioenergy in Pakistan based on present case and future perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, n. August 2017, p. 1247–1258, 2018.

NUNES, L.; MATIAS, J.; CATALÃO, J. Biomass combustion systems: a review on the physical and chemical properties of the ashes. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 235-242, 2016.

CONNOR, D. O. et al. Science of the Total Environment Sulfur-modified rice husk biochar: A green method for the remediation of mercury contaminated soil. **Science of the Total Environment**, v. 621, p. 819–826, 2018.

PAENPONG, C.; PATTIYA, A. Effect of pyrolysis and moving-bed granular filter temperatures on the yield and properties of bio-oil from fast pyrolysis of biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 119, p. 40–51, 2016.

PERONDI, D. et al. Steam gasification of poultry litter biochar for bio-syngas production. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 109, p. 478–488, 2017.

PHAN, B. M. Q. et al. Evaluation of the production potential of bio-oil from Vietnamese biomass resources by fast pyrolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 62, p. 74–81, 2014.

PINHEIRO, P. C.; SAMPAIO, R. S.; BASTOS FILHO, J. G. Fundamentos e prática da carbonização de biomassa. **1º Congresso internacional de uso da biomassa plantada para produção de metais e geração de eletricidade**, Belo Horizonte, 2001.

PODE, R. Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1468–1485, 2016.

PRASARA-A, J.; GHEEWALA, S. H. Sustainable utilization of rice husk ash from power plants: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 167, p. 1020–1028, 2018.

QU, T. et al. Experimental study of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose, and lignin. **Ind. Eng. Chem**, v. 50, p. 10424 – 10433, 2011.

QUAN, C.; GAO, N.; SONG, Q. Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed bed reactor: thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization. **Journal Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 121, p. 84–92, 2016.

REGO, J. H. S. **Viabilidade técnica da utilização da cinza da casca de arroz produzida sem controle de temperatura como adição mineral ao cimento**. 2001. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás (UFG), Goiânia, 2001.

ROSALES, J. et al. Effects of treatments on biomass bottom ash applied to the manufacture of cement mortars. **Journal of Cleaner Production**, v. 154, p. 424–435, 2017.

ROY, C.; CHAALA, A. Vacuum pyrolysis of automobile shredder residues. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 32, p. 1-27, 2001.

ROY, C. et al. Conversion characteristics of Canadian coals subjected to vacuum pyrolysis treatment. **Fuel**, v. 77, p. 197-208, 1998.

RUSSEL, Stephen. **Everything You Need to Know About Agricultural Emissions**. Greenhouse Gas Protocol, 30/05/2014. Disponível em:

<http://ghgprotocol.org/blog/everything-you-need-know-about-agricultural-emissions>.

Acesso em: 12/08/2018.

SAMI, M.; ANNAMALAI, K.; WOOLDRIDGE, M. Co-firing of coal and biomass fuel blends. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 27, n. 2, p. 171–214, 2001.

SANCHÉZ-MONEDERO, M. A. et al. Role of biochar as an additive in organic waste composting. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 1155–1164, 2018.

SANDHU, R. K.; SIDDIQUE, R. Influence of rice husk ash (RHA) on the properties of self-compacting concrete: A review. **Construction and Building Materials**, v. 153, p. 751–764, 2017.

SERRANO, D. P.; BOTAS, J. A.; GUIL-LOPEZ, R. H<sub>2</sub> production from methane pyrolysis over commercial carbon catalysts: Kinetic and deactivation study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 4488-4494, 2009.

SHAFIE, S. M. et al. A review on electricity generation based on biomass residue in Malaysia. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 5879–5889, 2012.

SINGH, C. et al. The effect of rice husk biochar on soil nutrient status, microbial biomass and paddy productivity of nutrient poor agriculture soils. *Catena*, v. 171, n. April, p. 485–493, 2018.

SHEN, Y.; ZHAO, P.; SHAO, Q. Porous silica and carbon derived materials from rice husk pyrolysis char. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 188, p. 46–76, 2014.

SOHI, S. P. et al. A review of biochar and its use and function in soil. **Advances in Agronomy**, v. 105, p. 47–82, 2010.

SOHI, S. P. Pyrolysis bioenergy with biochar production - greater carbon abatement and benefits to soil. **GCB Bioenergy**, v. 5, n. 2, 2013.

SOLTANI, N. et al. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 899–935, 2015.

STELT, M. J. C. et al. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: a review. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 3748-3762, 2011.

TAN, K. H. **Principles of Soil Chemistry**. Flórida: CRC Press, 2010.

TAN, Z.; LAGERKVIST, A. Phosphorus recovery from the biomass ash: a review. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 3588-3602, 2011.

THAKKAR, M. et al. In bed catalytic tar reduction in the autothermal fluidized bed gasification of rice husk: Extraction of silica, energy and cost analysis. **Industrial Crops and Products**, v. 87, p. 324–332, 2016.

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

UD DIN, Z.; ZAINAL, Z. A. Biomass integrated gasification-SOFC systems: Technology overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1356–1376, 2016.

UNITED NATIONS (UN). Population. Paris, [2018?]. Disponível em: <http://www.un.org/en/sections/issues-depth/population/index.html>. Acesso em: 19 dez. 2017

URAS, U. et al. Physico-chemical characterization of biochars from vacuum pyrolysis of South African agricultural wastes for application as soil amendments. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 98, p. 207–213, 2012.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRGS). Fluxo de secagem. Brasil, [2018?]. Disponível em: [http://www.ufrgs.br/alimentus1/terradearroz/processamento/pr\\_fluxo\\_secagem\\_popu.p.htm](http://www.ufrgs.br/alimentus1/terradearroz/processamento/pr_fluxo_secagem_popu.p.htm). Acesso em: 18 out. 2017.

VARMA, A. K.; MONDAL, P. Pyrolysis of pine needles: effects of process parameters on products yield and analysis of products. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 95, p. 704–717, 2017.

WANG, X. et al. Energy and exergy analysis of rice husk high-temperature pyrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 46, p. 21121–21130, 2016a.

WANG, Y. et al. Comparisons of biochar properties from wood material and crop residues at different temperatures and residence times. **Energy & Fuels**, v. 27, p. 5890-5899, 2013.

WOOLF, D. et al. Sustainable biochar to mitigate global climate change. **Nature Communications**, v.1, p.1, 2010.

WU, W et al. Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. **Biomass & bioenergy**, v. 47, p. 268-276, 2012.

YANG, X. et al. Co-pyrolysis of Chinese lignite and biomass in a vacuum reactor. **Bioresource Technology**, v. 173, p. 1–5, 2014.

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. 2, p. 10568–10574, 2016.

ZHAI, M. et al. Characteristics of pore structure of rice husk char during high-temperature steam gasification. **Fuel**, v. 185, p. 622–629, 2016.

ZHANG, A. et al. Effect of biochar amendment on maize yield and greenhouse gas emissions from a soil organic carbon poor calcareous loamy soil from Central China Plain. **Plant and Soil**, v. 351, p. 263-275, 2012.

ZHANG, J.; LIU, J.; LIU, R. Effects of pyrolysis temperature and heating time on biochar obtained from the pyrolysis of straw and lignosulfonate. **Bioresource Technology**, v. 176, p. 288–291, 2015.

ZHANG, W. et al. Beneficial synergetic effect on gas production during co-pyrolysis of sewage sludge and biomass in a vacuum reactor. **Bioresource Technology**, v. 183, p. 255–258, 2015.

ZHAO, Y. et al. Effect of pyrolysis temperature on char structure and chemical speciation of alkali and alkaline earth metallic species in biochar. **Fuel Processing Technology**, v. 141, p. 54–60, 2016.

ZULFIQAR, U.; SUBHANI, T.; WILAYAT HUSAIN, S. Towards tunable size of silica particles from rice husk. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 429, p. 61–69, 2015.