



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA

# **Torrefação de Casca de Arroz com Micro-ondas**

*Autor: Emilly da Rocha*

*Orientadores: Jorge Otávio Trierweiler*

*Luciane Ferreira Trierweiler*

Porto Alegre, novembro de 2018



## Sumário

Sumário	iii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
Lista de Abreviaturas e Siglas	viii
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivos	2
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Casca de arroz	3
2.2 Torrefação	6
2.3 Micro-ondas	9
3 Materiais e Métodos	15
3.1 Planta de torrefação	15
3.2 Operação do Sistema de Torrefação	17
3.3 Análises	20
4 Resultados e Discussão	22
4.1 Torrefação	22
4.2 TGA e DTG	24
4.3 DR-X	27
4.4 MEV e EDS	28
4.1 BET e BJH	30
4.2 FTIR	31
4.3 HPLC	32
5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	34
6 Referências	36

## **Agradecimentos**

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para minha formação acadêmica, principalmente aos professores excelentes que tive no decorrer dessa longa jornada, vocês são fontes de inspiração ao desempenhar essa profissão tão admirável e desvalorizada. Dentre tantos bons profissionais sou grata aos meus orientadores, Jorge e Luciane, que contribuíram imensamente com minha “curva de aprendizagem”, e à Fernanda, que compartilhou tantas experiências e conhecimentos.

Obrigada a minha família e meus amigos, que em muitos momentos lidaram com minha ausência em função da graduação. Aos meus pais, Aline e Gilberto, responsáveis por fazerem de mim uma pessoa privilegiada, que sempre teve acesso a uma educação de qualidade. À Lohana, minha mana gêmea de ano diferente, meu porto seguro. E ao Jhonatan, que sorte a minha viver essa conquista ao teu lado, obrigada por ser meu parceiro a todo momento.

Muito obrigada a todos que contribuíram com este trabalho – Lucas Raymundo, Olívia Paniz, Ezequiel Freire, Carol Weber, Andressa Apio, Bruna dos Santos, Caroline Soares, Eduardo Birnfeld e Tatiana Calvete – sem vocês eu teria um trabalho no mínimo incompleto.

Por fim, a todos aqueles que passaram pelo GIMSCOP e tornaram os desafios diários mais leves e as risadas mais soltas, sou profundamente grata à nossa convivência e aos ensinamentos compartilhados.

## Resumo

A casca de arroz é um resíduo gerado abundantemente em todo o mundo e que carece de destinações corretas e aplicações rentáveis. Torrefação é um processo termoquímico que ocorre em atmosfera inerte para retirar umidade e voláteis de uma biomassa, e neste trabalho foi realizada com o intuito de funcionar como pré-tratamento para processamentos futuros por meio de pirólise rápida. Os objetivos principais foram caracterizar a estrutura da biomassa torrefada, bem como avaliar as perdas mássicas e a fração líquida resultante do processo. Os experimentos foram realizados com casca de arroz em tambor de vidro inertizado por gás nitrogênio, com sensores e instrumentação necessária para controle e segurança do processo. Foi realizado um comparativo entre as metodologias de aquecimento convencional com fita térmica e por micro-ondas. Foram realizadas as análises de termogravimetria, difração de raios-x, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de dispersão de raios-x, análise de poros por método BET e BJH, e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier para caracterizar o produto sólido. Os resultados sugeriram que as micro-ondas proporcionaram um ambiente mais adequado à perda mássica, sendo a perda de voláteis de até 16,2% em micro-ondas contra no máximo 6,5% pelo método convencional. A análise HPLC executada para a fração líquida confirma os resultados, tendo revelado concentrações de ácido acético maiores que 100 g/L para micro-ondas e de no máximo 34 g/L para aquecimento convencional. Acredita-se que os resultados tenham sido função do não atingimento da temperatura de torrefação no método convencional, fazendo com que seja necessária a melhoria dessa metodologia de aquecimento em trabalhos futuros.

**Palavras-chave:** Casca de arroz, torrefação, micro-ondas

## Lista de Figuras

Figura 1: Representação esquemática de estrutura lignocelulósica [15] .....	5
Figura 2: Representação do gradiente de temperatura e fluxos de calor e massa em aquecimento convencional e com micro-ondas [28].....	12
Figura 3: Tambor de torrefação no interior da cavidade de micro-ondas .....	16
Figura 4: Imagem em infravermelho de tambor de torrefação com aquecimento por fita térmica.....	19
Figura 5: Curvas de aquecimento para processo de torrefação com micro-ondas .....	22
Figura 6: Curvas de aquecimento para processo de torrefação com fita térmica.	22
Figura 7: Curvas de TGA para amostras torrefadas com micro-ondas e <i>in natura</i> .....	25
Figura 8: Curvas de TGA para amostras torrefadas por método convencional e <i>in natura</i> .....	25
Figura 9: Curvas de DTG para amostras torrefadas com micro-ondas e <i>in natura</i> .....	26
Figura 10: Curvas de DTG para amostras torrefadas por método convencional e <i>in natura</i> .....	26
Figura 11: Curva de DTG típica de biomassa lignocelulósica e seus componentes básicos [34] .....	27
Figura 12: Difrátogramas de raios-x para casca de arroz <i>in natura</i> e torrefada com micro-ondas (a) e por método convencional (b) .....	27
Figura 13: Imagens de MEV de casca de arroz <i>in natura</i> (a; b), torrefada com micro-ondas (c; d) e com aquecimento convencional (e; f) .....	29
Figura 14: Espectro FTIR de casca de arroz <i>in natura</i> e torrefada com micro-ondas (a) e por método convencional (b) .....	31

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Produção mundial de arroz no ano de 2016 [2].....	3
Tabela 2: Composição elementar e próxima da casca de arroz [6, 7, 8, 9, 10].....	4
Tabela 3: Composição química de casca de arroz [12, 13, 14].....	5
Tabela 4: Poder calorífico da casca de arroz <i>in natura</i> .....	6
Tabela 5: Temperatura de degradação de hemiceluloses, celulose e lignina .....	7
Tabela 6: Valores de tangente de perda para os compostos majoritários da casca de arroz <i>in natura</i> , na frequência de 2,45 GHz [22].....	10
Tabela 7: Valores de tangente de perda para materiais ricos em carbono na frequência de 2,45 GHz [28].....	13
Tabela 8: Características técnicas do forno de micro-ondas.....	17
Tabela 9: Parâmetros operacionais da torrefação.....	19
Tabela 10: Perda mássica resultante do processo de torrefação com micro-ondas e com aquecimento convencional .....	23
Tabela 11: Concentração percentual de elementos por EDS em pontos representados na Figura 13 (b; d; f) e região da Figura 13 (b).....	30
Tabela 12: Área superficial específica e volume de poro para casca de arroz torrefada e <i>in natura</i> por método BET e BJH .....	30
Tabela 13: Concentração de compostos identificados em fração líquida gerada em torrefação de casca de arroz.....	32

## Lista de Abreviaturas e Siglas

BET – Braunauer, Emmet e Teller

BJH – Barret, Joyner e Halenda

C01 – primeiro experimento com aquecimento convencional

C02 – segundo experimento com aquecimento convencional

C03 – terceiro experimento com aquecimento convencional

DR-X – difração de raios-x

DTG – termogravimetria derivada

EDS – espectroscopia por dispersão de raios-x

FTIR – espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

GIMSCOP – Grupo de Intensificação, Modelagem, Simulação, Controle e Otimização de Processos

HPLC – Cromatografia Líquida de alta eficiência

M01 – primeiro experimento com aquecimento por micro-ondas

M02 – segundo experimento com aquecimento por micro-ondas

M03 – terceiro experimento com aquecimento por micro-ondas

MIR – região de infravermelho médio

MEV – microscópio eletrônico de varredura

N – casca de arroz *in natura*

RID – detector de índice de refração

TGA – análise termogravimétrica

## **1 Introdução**

### **1.1 Motivação**

O Brasil tem economia fortemente voltada para agricultura, gerando resíduos agroindustriais que muitas vezes não têm destinações corretas, e que podem, com a tecnologia adequada, ser convertidos em combustíveis e compostos químicos de alto valor agregado.

A casca de arroz é um resíduo com poucas aplicações lucrativas, que é mundialmente gerada em uma taxa de 750 milhões de toneladas por ano, sendo o Brasil responsável por 1,4% da produção [1, 2].

A pirólise é um exemplo de tecnologia que pode ser investigada e aplicada a esse resíduo. A linha de pesquisa envolvendo torrefação surge da necessidade de se realizar um pré-tratamento de biomassas que serão destinadas à pirólise, dentre outros processamentos termoquímicos.

A torrefação é responsável por retirar umidade e orgânicos leves da biomassa, fazendo com que o bio-óleo gerado na etapa de pirólise tenha uma melhor qualidade em se tratando de corrosividade e poder calorífico. Além disso, a torrefação resulta em uma biomassa com maior hidrofobicidade e densidade, o que facilita no seu manuseio e pode reduzir custos com armazenamento e transporte.

Embora muitos trabalhos de pesquisa estejam sendo elaborados com a torrefação como tema principal, não há estudos completos sobre a caracterização da biomassa torrefada, que pode apresentar potencial para uma nova gama de aplicações práticas.

O aquecimento com micro-ondas pode ocorrer mais rápido e uniformemente que aquecimentos convencionais, o que incentiva a sua aplicação nas reações de torrefação. Além disso, suspeita-se que as micro-ondas possam provocar modificações estruturais nos materiais, o que encoraja o estudo deste tipo de aquecimento.

## 1.2 Objetivos

Os objetivos deste trabalho são investigar as características estruturais da biomassa torrefada, tornar a casca de arroz mais fácil de ser manipulada, para dessa forma facilitar as futuras reações de pirólise com alimentação contínua de biomassa, separar a fração aquosa que comporia o bio-óleo e analisá-la, bem como avaliar as perdas mássicas sofridas durante o processo comparando o aquecimento convencional e por micro-ondas.

Do trabalho com micro-ondas, deseja-se verificar se esta tecnologia traz alguma vantagem do ponto de vista das modificações estruturais da biomassa.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Casca de arroz

Todo ano, são geradas cerca de 750 milhões de toneladas de casca de arroz em todo o mundo, sendo 97% originado em países em desenvolvimento. A China é a maior produtora mundial de arroz, responsável por quase 28% da produção total, enquanto o Brasil é o nono, com 1,4%. A Tabela 1 mostra parte do ranking de produção mundial de arroz [1, 2].

Tabela 1: Produção mundial de arroz no ano de 2016 [2]

Ordem	País	Produção (Mt)	% Total
1º	China	209.503.037	27,9
2º	Índia	158.756.871	21,2
3º	Indonésia	77.297.509	10,3
4º	Bangladesh	52.590.000	7,0
5º	Vietnã	43.437.229	5,8
6º	Myanmar	25.672.832	3,4
7º	Tailândia	25.247.523	3,4
8º	Filipinas	17.627.245	2,4
9º	Brasil	10.622.189	1,4

No território brasileiro o maior produtor é o estado do Rio Grande do Sul, responsável por cerca de 70% da produção nacional [3].

Após a colheita o arroz passa por um processo de beneficiamento, no qual o principal resíduo gerado é a casca de arroz, que corresponde à faixa de 20 a 34% da massa do grão integral colhido [4]. Ou seja, somente no Rio Grande do Sul há a geração de aproximadamente 1,5 milhões de toneladas de casca de arroz anualmente.

Embora a colheita do arroz ocorra nos meses de janeiro a maio na região sul do Brasil, o beneficiamento ocorre durante todo o ano, o que é ideal para utilizar a casca residual em processos de aproveitamento, como por exemplo, os termoquímicos [4].

Atualmente, a aplicação mais comum para a casca é a queima, como forma de obtenção de energia para o processo de secagem do próprio arroz no seu processo de beneficiamento, ou até mesmo para obtenção de energia elétrica [4]. Entretanto, esta única aplicação não utiliza a quantidade total de casca gerada anualmente, havendo mais da metade disponível gratuitamente, o que cria uma problemática de armazenamento e destinações corretas.

De acordo com a Lei nº 12.305/10 a disposição em aterros somente se dará quando não houver mais possibilidades de reutilização, reciclagem ou tratamento do resíduo [5]. O que incentiva as pesquisas relacionadas com processos termoquímicos e biorrefinarias, que além de reduzir a poluição podem trazer benefícios para a economia ao produzir compostos de valor agregado e com aplicações de mercado.

De acordo com a Tabela 2, o material possui alto teor de cinzas, cuja composição é de aproximadamente 98% de sílica, o que torna a casca dura e abrasiva. Na casca *in natura* a sílica encontra-se na sua forma hidratada, porém, torna-se amorfa com o processo de pirólise [4].

Tabela 2: Composição elementar e próxima da casca de arroz [6, 7, 8, 9, 10]

Composto	Composição (% mássica)
C	38,2 – 39,4
O	38,2 – 40,5
H	5,13 – 5,70
N	0,3 – 1,3
Voláteis	68,7 – 73,5
Carbono fixo	12,9 – 16,6
Cinzas	11,8 – 16,5
Sílica nas cinzas	~ 98

Celulose, hemiceluloses e lignina são as estruturas majoritárias presentes na casca de arroz, além da sílica presente nas cinzas. Na Tabela 3 pode-se observar as proporções dessas estruturas.

A celulose é formada por moléculas de glicose ligadas por um átomo de oxigênio, sendo o principal componente de paredes celulares de vegetais. As hemiceluloses são polissacarídeos amorfos, geralmente formadas por pentoses. A lignina é um polímero heterogêneo, irregular, complexo e amorfo, que cerca as fibras de celulose; diferente de outros polímeros, a lignina possui diferentes ligações entre seus monômeros, o que causa muitas variações em sua estrutura [4, 11]. A Figura 1 representa a estrutura desses compostos presentes em biomassas lignocelulósicas como a casca de arroz, bem como os principais precursores monoméricos da lignina.

Tabela 3: Composição química de casca de arroz [12, 13, 14]

Composto	Composição (% mássica)
Celulose	36,8 – 41,1
Hemiceluloses	19,1 – 23,9
Lignina	12,8 – 14,9
Cinzas	12,3 – 16,5
Outros	8,95 – 14,20

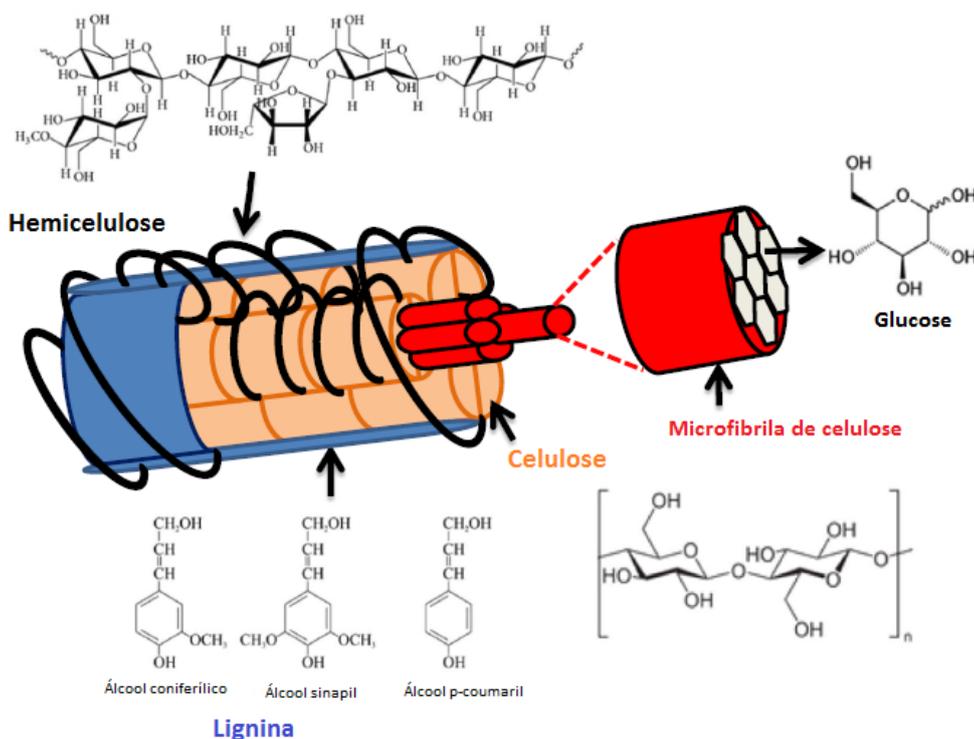


Figura 1: Representação esquemática de estrutura lignocelulósica [15]

O alto teor de oxigênio e cinzas da casca de arroz *in natura* contribui para que o seu poder calorífico seja relativamente baixo, se comparado com combustíveis como gasolina (43,96MJ/kg) ou diesel (45,86MJ/kg), por exemplo [16]. A Tabela 4 mostra valores de poder calorífico para casca de arroz.

Tabela 4: Poder calorífico da casca de arroz *in natura*

Referência	PCI (MJ/kg)
Zhang [6]	16,6
Chen [7]	15,3
Ji-Lu [10]	13,4
Alvarez [14]	16,8

É importante salientar que por praticamente não ter valor nutritivo, o uso da casca de arroz como matéria prima na indústria energética não compete com a alimentícia, ao contrário do que ocorre com algumas biomassas, provenientes de cana de açúcar, milho e soja, por exemplo.

Processos termoquímicos como a pirólise são uma boa alternativa para resíduos agroindustriais, pois se trata de uma destinação que agrega valor às cadeias produtivas do arroz, além de solucionar a problemática do acúmulo de casca de arroz de uma forma sustentável. Nesse âmbito, a torrefação surge como um pré-tratamento para facilitar os trabalhos com biomassas e impulsionar o potencial de aplicações das frações produzidas na pirólise.

## 2.2 Torrefação

Torrefação é um processo termoquímico no qual a biomassa é submetida a temperaturas na faixa de 200 a 300°C em atmosfera inerte. Esta reação resulta em uma fração gasosa, uma líquida, basicamente composta por água e voláteis condensados, e a biomassa torrefada, que é um produto sólido estável e rico em carbono [17]. Esta reação precede a pirólise, que ocorre a temperaturas maiores, geralmente na faixa de 400 a 650°C, convertendo biomassa em bio-óleo, *biochar* e gás.

Segundo Chen [18] as desvantagens de se utilizar biomassas *in natura* como fonte de combustíveis são o alto teor de umidade e oxigênio, e baixo poder calorífico e densidade, além do alto consumo de energia se necessário um processo de moagem para homogeneizar sua composição. Biomassas torrefadas apresentam maior densidade, poder calorífico e hidrofobicidade, sendo esta última característica responsável por possibilitar um processo de moagem mais fácil.

O processo de torrefação reduz o teor de umidade e voláteis da biomassa, causando a segregação da fração aquosa que comporia o bio-óleo gerado na etapa de pirólise, além de reduzir os custos com transporte e armazenamento de biomassas, por deixá-las mais densas ao longo do processamento [19].

Em escala laboratorial nota-se também a maior facilidade de realizar alimentação ao reator de pirólise com biomassas torrefadas do que *in natura*, devido à maior hidrofobicidade que a torrefação confere às biomassas, o que facilita a sua manipulação [11].

Os voláteis são consequência da degradação das hemiceluloses presentes na biomassa, e da despolimerização parcial da celulose e da lignina [6]. Isto ocorre devido às diferentes faixas de temperaturas de decomposição destas estruturas, que podem ser observadas na Tabela 5.

Tabela 5: Temperatura de degradação de hemiceluloses, celulose e lignina

Referência	Hemiceluloses	Celulose	Lignina
Huang [17]	220 a 315°C	315 a 400°C	160 a 900°C
Huang [20]	200 a 250°C	240 a 350°C	280 a 500°C
Budarin [21]	220 a 350°C	150 a 450°C	150 a 700°C
Zhang [22]	250 a 350°C	315 a 390°C	200 a 550°C
Zhang [22]*	>100°C	155 a 240°C	-

\*Degradação avaliada com aquecimento via micro-ondas

Para Huang [20] a celulose e as hemiceluloses apresentam um poder calorífico de aproximadamente 18,6 MJ/kg, enquanto a lignina encontra-se na faixa de 23,3 a 25,6 MJ/kg. Sendo assim, por degradar principalmente as

hemiceluloses, a torrefação retira os compostos de poder calorífico mais baixo, reduzindo as relações H/C e O/C, fazendo com que a biomassa torrefada melhore seu potencial como combustível ao aumentar o seu teor de carbono [19].

Segundo Chen [23] a torrefação pode ser dividida em leve (200 a 235°C), média (235 a 275°C) ou severa (275 a 300°C), sendo que temperaturas mais altas diminuem drasticamente o rendimento mássico de sólido e aumentam o de líquido.

Usualmente, quanto menor o rendimento mássico de sólido maior o seu poder calorífico, pois mais umidade e voláteis foram retirados, reduzindo as relações H/C e O/C [19], porém, menor o seu rendimento energético. Isto é, quanto mais degradação a biomassa sofrer, mais compostos serão retirados, reduzindo o teor de oxigênio da biomassa, mas também transferindo parte do carbono para o produto líquido, o que acaba tornando o seu rendimento energético menor.

Chen [7] avaliou os efeitos da temperatura de torrefação de casca de arroz na qualidade dos produtos sólido, líquido e gasoso em termos de rendimentos mássicos e energéticos. Seus resultados mostraram que o rendimento energético de líquidos e gases aumenta com o aumento da temperatura de torrefação enquanto o de sólido reduz, entretanto, o sólido ainda retém o maior potencial energético entre os três produtos gerados, por este ser o produto que concentra o maior teor de carbono.

Também foi observado que na temperatura de 270°C a casca de arroz apresentou um alto rendimento energético, de cerca de 90% da distribuição de energia entre os produtos de torrefação, enquanto seu rendimento mássico não foi tão baixo, em torno de 75%. Portanto, Chen [7] sugere que temperaturas médias podem ser as melhores para a torrefação. Além disso, a torrefação em condições severas pode reduzir o rendimento de bio-óleo na etapa de pirólise [8, 9].

Avaliando os efeitos da torrefação na pirólise, Zhang [12] observou que a temperatura inicial de decomposição na etapa de pirólise aumentou com o aumento da temperatura de torrefação, o que indica que a estabilidade térmica da casca de arroz pode ser melhorada pelo pré-tratamento.

Zhang [24] concluiu que a torrefação como pré-tratamento para pirólise não mostrou melhorias nas características do *biochar* para aplicação como combustível, entretanto, foram observados resultados positivos para a produção de carvão ativado a partir do *biochar*, que tem um maior rendimento com uma maior temperatura de torrefação.

A torrefação é realizada com o intuito de agregar valor à biomassa utilizada e modificar suas propriedades visando futuras aplicações práticas, visto que o processo pode originar características interessantes do ponto de vista estrutural da biomassa torrefada. Mas o processo também pode ser utilizado como forma de pré-tratamento de biomassas, de forma a melhorar suas características químicas e físicas, melhorando seu desempenho em etapas posteriores como combustão, gaseificação e pirólise [17].

### 2.3 Micro-ondas

As micro-ondas geram aquecimento com moléculas polares, por rotação do dipolo, ou com íons, pela condução iônica. Rotação do dipolo ocorre quando as moléculas tentam realinhar rapidamente dipolo permanente e induzido com a oscilação eletromagnética, liberando calor devido ao movimento intramolecular [15, 25, 26].

Outro mecanismo de aquecimento é a polarização de Wagner-Maxwell, que ocorre na fronteira entre dois materiais de propriedades dielétricas diferentes ou em materiais sólidos com elétrons livres, como por exemplo elétrons  $\pi$  em compostos orgânicos. O aumento de temperatura ocorre quando estas partículas carregadas não conseguem acompanhar as mudanças de fase do campo elétrico, dissipando energia na forma de calor [27].

A propriedade dielétrica chamada de *tangente de perda* quantifica a característica inerente ao material de transformar energia eletromagnética em calor, isto é, define a capacidade do material absorver energia das micro-ondas [26]. A tangente de perda é expressa pela Equação 1.

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon}{\varepsilon'} \quad (1)$$

Onde  $\epsilon$  é o fator de perda dielétrica (quantidade da energia eletromagnética convertida em calor) e  $\epsilon'$  é a constante dielétrica do material (capacidade de uma molécula ser polarizada em um campo elétrico) [28].

A tangente de perda não é um valor único para uma dada biomassa, pois varia com teor de umidade, composição, densidade e estrutura do material, além de também variar com fatores do processamento, como a frequência do campo elétrico aplicado, a temperatura e o grau de reação [28, 29, 30]. Por esta razão, a tangente de perda é normalmente determinada de forma experimental para o material especificado e nas condições de operação desejadas.

Os materiais podem ser categorizados em refletores, absorvedores ou transparentes, de acordo com o valor da tangente de perda, que pode ser alto ( $>0,5$ ), razoável (0,1 a 0,5) ou baixo ( $<0,1$ ) [15, 28, 31]. A Tabela 6 mostra os valores de tangente de perda para os principais componentes presentes na casca de arroz.

Tabela 6: Valores de tangente de perda para os compostos majoritários da casca de arroz *in natura*, na frequência de 2,45 GHz [22]

Compostos	tg $\delta$
Hemiceluloses	0,062
Celulose	0,035
Lignina	0,052
Sílica	0,0002 – 0,0003
Água	0,12

Como pode-se observar na Tabela 6, a casca de arroz, biomassa lignocelulósica com alto teor de sílica e de baixa umidade, deve possuir um valor de tangente de perda relativamente baixo, o que a caracteriza como absorvedora insatisfatória, dificultando seu aquecimento com micro-ondas.

Exemplos de bons absorvedores são aqueles ricos em carbono, como carvão, coque, carbono ativado, grafite e carvão de silício, bem como compostos polares, como a água. Estes são os materiais capazes de absorver as micro-ondas e

convertê-las em energia térmica. Os transparentes ou isolantes são materiais como vidro e cerâmicas, nos quais as micro-ondas passam sem sofrer praticamente nenhuma perda energética. E os refletores ou condutores são os metais, nos quais as micro-ondas não são capazes de penetrar, sendo apenas refletidas [15, 26].

As micro-ondas são radiações não ionizantes, uma vez que elas, por si só, não são capazes de induzir reações, devido a sua energia ser pequena demais para quebrar ligações químicas [27]. O que ocorre durante a torrefação é o desprendimento de umidade e voláteis da biomassa devido ao aumento de temperatura que é provocado pela radiação eletromagnética.

No espectro eletromagnético as micro-ondas estão entre o infravermelho e as ondas de rádio, com comprimento de onda entre 1 mm e 1 m, correspondente a frequência entre 300 GHz e 300 MHz [31]. Para fornos domésticos de micro-ondas a frequência de 2,45 GHz é a mais comum, mas há a disponibilidade de equipamentos operando a 915 MHz. Tais frequências correspondem a comprimentos de onda de 12,25 e 33 cm, e eficiência de conversão de energia elétrica de 50 e 85%, respectivamente, e são reservadas não só para os eletrodomésticos, mas também para propósitos industriais, científicos e medicinais, para evitar interferências com telecomunicações e telefones celulares [26, 32]. Para alguns pesquisadores a profundidade de penetração de micro-ondas, que vai de 10 a 20 mm, é uma limitação em diversos campos, e depende, dentre outros fatores, com o tipo de material, sua geometria, propriedades dielétricas e térmicas e a temperatura [26]. Além disso, ocorre uniformidade térmica quando a profundidade de penetração das micro-ondas for equivalente às dimensões do material aquecido [24, 25].

O trabalho com micro-ondas requer um bom entendimento de como a intensidade do campo eletromagnético se distribui no forno, para que a amostra seja alocada nos pontos quentes, tornando o processamento o mais eficiente possível [15]. Também é importante investigar a capacidade de absorção dos materiais e a profundidade de penetração das micro-ondas no material, que pode ser maior no caso da frequência de 915 MHz que de 2,45 GHz [26, 31].

O uso de micro-ondas pode ser vantajoso, uma vez que permite uma taxa de aquecimento maior que os chamados aquecimentos convencionais, que ocorrem por condução ou por convecção, por exemplo. Tal radiação eletromagnética permite esta taxa elevada porque opera com o aquecimento volumétrico, isto é, as partículas são aquecidas de dentro para fora, provocando um gradiente de temperatura do seu interior para o seu exterior. Já no caso de aquecimentos convencionais as partículas são aquecidas de fora para dentro, com o gradiente de temperatura no sentido contrário ao aquecimento via micro-ondas, resultando em um maior tempo para elevação da temperatura [15, 22, 28]. A Figura 2 ilustra os dois mecanismos de aquecimento.

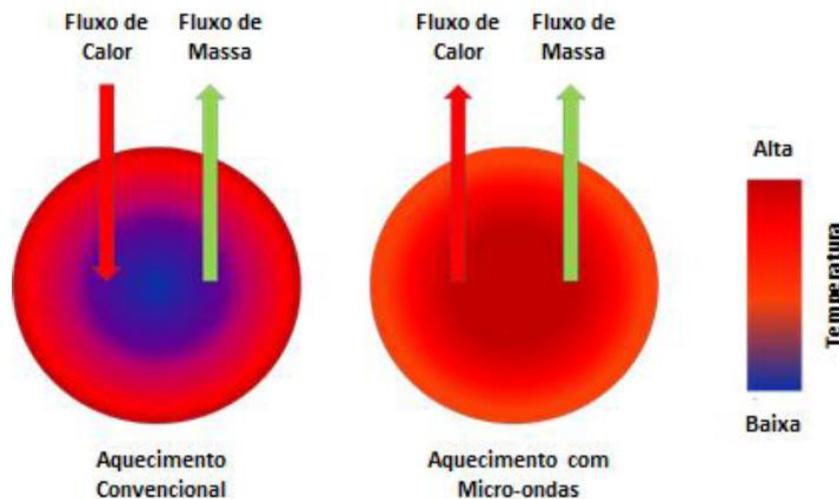


Figura 2: Representação do gradiente de temperatura e fluxos de calor e massa em aquecimento convencional e com micro-ondas [28]

Um forno de micro-ondas necessita de três componentes para criar um campo eletromagnético: fonte, linhas de transmissão e aplicador. As ondas eletromagnéticas são geradas na fonte e são entregues pelas linhas de transmissão ao aplicador, que é onde se estabelece o campo eletromagnético [27].

Geralmente utiliza-se a válvula magnetron como fonte de micro-ondas. Ela é constituída de ímã, cátodo, ânodo, e uma antena, que é a saída para a transmissão de micro-ondas. A energia elétrica é convertida em energia eletromagnética por magnetrons comuns com eficiência de aproximadamente 65% [27, 33].

A linha de transmissão normalmente utilizada em fornos comerciais é a guia de onda, que define a frequência que as micro-ondas se propagam, de acordo com as suas dimensões, até o aplicador, também chamado de cavidade ressonante, cuja geometria, juntamente com a geometria da guia de onda, define o campo eletromagnético que é estabelecido [27, 33].

Para que o magnetron possa gerar micro-ondas o cátodo precisa ser aquecido para emitir elétrons, isto ocorre pela passagem de corrente elétrica ou devido ao fato de a cavidade refletir parte da radiação eletromagnética, que retorna ao magnetron. Este fenômeno ocorre mais demasiadamente conforme a maior potência de saída do forno. Se as micro-ondas retornam ao magnetron pode haver sobreaquecimento e possível danificação da peça [27, 33].

Para evitar que as micro-ondas retornem ao magnetron se faz necessário ter um material absorvedor no interior da cavidade. Entretanto, biomassas de uma forma geral não funcionam como boas absorvedoras de micro-ondas, principalmente se tiver alto teor de sílica, como é o caso da casca de arroz, podendo inviabilizar o aquecimento até a temperatura desejada. Além disso, biomassas secas são basicamente transparentes às micro-ondas, então à medida que a torrefação ocorre e retira umidade da biomassa, mais transparente às micro-ondas ela se torna, o que justifica o uso de absorvedores [15, 25, 26].

A Tabela 7 mostra os valores de tangente de perda para alguns materiais ricos em carbono, e, portanto, potenciais absorvedores de micro-ondas.

Tabela 7: Valores de tangente de perda para materiais ricos em carbono na frequência de 2,45 GHz [28]

Compostos	tg $\delta$
Espuma de carvão	0,05 – 0,20
Carvão	0,11 – 0,29
Carvão negro	0,35 – 0,83
Carvão ativado	0,57 – 0,80
Nanotubos de carvão	0,25 – 1,14
Carbeto de silício	0,58 – 1,00

Dentre eles, com exceção do limite inferior da espuma de carvão, todos apresentam maior valor de tangente de perda do que a água (Tabela 6), o que os caracteriza como bons absorvedores, sendo os melhores o carvão ativado e o carbeto de silício.

Torna-se comum quando a pesquisa envolve micro-ondas uma investigação sobre diferentes tipos de absorvedores. Antunes [25], por exemplo, avaliou os efeitos de carbono ativado, carvão, *biochar* e glicerol em processo de pirólise. Já Borges [28] avaliou carbeto de silício e carvão ativado, observando que o carbeto de silício permite um aquecimento mais rápido que o carvão ativado.

Os absorvedores funcionam como pontos quentes, que em contato com a biomassa permitem um aquecimento mais uniforme pelo mecanismo da condução de calor [25]. Sendo assim, o processo de torrefação se torna híbrido de certa forma, pois parte do aquecimento é devido à absorção das micro-ondas pela biomassa e outra fração é decorrente do aquecimento convencional pela troca de calor com o absorvedor.

Os reatores que operam com micro-ondas são tipicamente feitos de material transparente ou refletor, mas nada impede que tenham partes constituídas de material absorvedor, como paredes ou revestimentos. No caso dos reatores refletores a cavidade do forno de micro-ondas é o próprio reator. Já os reatores de material transparente são alocados no campo elétrico estabelecido na cavidade [34].

### **3 Materiais e Métodos**

O processo de torrefação foi realizado em uma planta recentemente construída pelo GIMSCOP, na qual foram feitas adaptações a partir de um forno de micro-ondas doméstico convencional que anteriormente era utilizado apenas para processos de secagem de biomassas.

As operações foram realizadas com casca de arroz, que passou por um processo de preparo, visto que o objetivo final para as biomassas é a realização da pirólise rápida, o que torna necessário uma certa adequação do material à planta de pirólise em escala laboratorial.

Após o processo de torrefação foram realizadas diversas análises da casca de arroz torrefada, com o intuito de investigar as mudanças estruturais causadas pelo tratamento e se de alguma forma as micro-ondas são responsáveis por estas modificações. Algumas análises também foram realizadas para o produto líquido da torrefação, como forma de avaliar a fração que faria parte do bio-óleo gerado na etapa posterior de pirólise.

#### **3.1 Planta de torrefação**

A planta de torrefação atualmente conta com um sistema de injeção de nitrogênio, para manter o sistema reacional inerte, um reator e um coletor que recolhe a fração líquida desprendida ao longo do processo.

A introdução do nitrogênio à planta ocorre a partir de um cilindro, por meio da abertura de válvulas e adequação da vazão de gás por um rotâmetro, injetando 1,0 L/min no reator durante todo o processo de torrefação. As conexões são feitas com tubos de aço inox e mangueiras de silicone, sendo o material transparente utilizado no interior da cavidade ressonante.

O reator é feito de vidro, e é inserido dentro da cavidade do forno de micro-ondas. Com geometria cilíndrica, ele conta com duas ponteiros para inserção de gás nitrogênio e retirada dos vapores gerados na torrefação. Sua tampa, também de vidro, é colocada com o auxílio de uma cinta de teflon em seu entorno. No centro da tampa há um eixo, ao qual está conectado um sistema mecânico de agitação, para garantir a homogeneidade térmica da biomassa durante o

experimento. Tanto o eixo quanto a pá foram confeccionados em teflon, por este ser um material transparente às micro-ondas e por suportar a temperatura de torrefação. O tambor fica apoiado em um suporte também de teflon, como mostrado na Figura 3.



Figura 3: Tambor de torrefação no interior da cavidade de micro-ondas

A planta conta com um sensor de temperatura do tipo câmera infravermelho, e medidores de pressão diferencial e absoluta, que servem para alertar quanto a possíveis entupimentos durante as reações. A câmera de infravermelho é posicionada de forma a captar a parte inferior do reator, na qual a biomassa fica mais acumulada devido à ação da gravidade.

É importante salientar que o vidro não é transparente à radiação de infravermelho, e por isso, a temperatura que a câmera lê é a da parede externa do reator, e não a da biomassa no interior do tambor. O quartzo é um material transparente tanto às micro-ondas quanto ao infravermelho, portanto poderia ser utilizado em experimentos com micro-ondas e permitiria a leitura no interior do tambor, isto é, a real temperatura da biomassa. Porém, optou-se por um reator de vidro devido aos custos de manufatura serem menores com relação a fabricação de um tambor de quartzo. Portanto, tem-se o conhecimento de que há um erro inerente à leitura de temperatura, mas tendo consciência também de que a temperatura da biomassa nunca é inferior àquela da parede externa do reator.

O forno de micro-ondas, como já mencionado, foi adaptado de um projeto anterior que envolvia secagem de biomassas. Nessas condições o forno era operado na vertical, e seu controle de velocidade de agitação ficava na parte superior de um forno de micro-ondas doméstico, ou seja, na parte oposta ao prato. Sendo assim, foram mantidos tais posicionamentos para o trabalho com torrefação, de forma a aproveitar o sistema mecânico de controle de velocidade já implementado.

As especificações do forno de micro-ondas Brastemp BMS4688HNA, podem ser visualizadas na Tabela 8.

Tabela 8: Características técnicas do forno de micro-ondas

Capacidade (L)	30
Tensão (V)	127
Frequência (Hz)	60
Corrente (A)	20
Potência (W)	1350
Frequência de micro-ondas (MHz)	2450

### 3.2 Operação do Sistema de Torrefação

A planta laboratorial de pirólise rápida com alimentação contínua opera com casca de arroz na granulometria de -32+80 *mesh Tyler*. Como a torrefação serve como um pré-tratamento para a pirólise, a biomassa deve ser torrefada na granulometria que posteriormente será pirolisada. Portanto, realiza-se a moagem da casca em duas etapas: na forrageira Trapp TRF 70, seguida de moinho de facas Lucadema 226/1. Em seguida, a biomassa é peneirada para atender a especificação granulométrica.

A montagem do reator inicia-se com a carga de casca de arroz e carvão de silício, material escolhido por ser um bom absorvedor de micro-ondas e bom condutor térmico, além de já ser utilizado no laboratório, funcionando como leito na etapa de pirólise rápida em leito fluidizado [4, 11]. A granulometria do absorvedor foi definida de forma a facilitar a sua separação da biomassa ao término do processo de torrefação.

Com o reator carregado, a tampa e a cinta de vedação são colocadas, juntamente com a pá para agitação. Nesta etapa toma-se o cuidado de fechá-lo corretamente para que as ponteiros do reator fiquem voltadas para cima, enquanto a parte da cinta que impossibilita o giro do tambor como um todo fica em contato com a base do forno.

Com isso, prende-se o reator ao eixo de agitação mecânica com um parafuso, e em seguida conecta-se as mangueiras de silicone para inertização do sistema e retirada dos vapores de torrefação, cuja coleta é realizada em um *becker*.

Após o acionamento da injeção de gás nitrogênio e o sistema de rotação da pá, pode-se realizar o aquecimento, que ocorre até 250°C, valor estipulado tendo como base a degradação da casca de arroz e objetivando retirar apenas os voláteis que não são interessantes para o bio-óleo de pirólise, como ácido acético e glicerol, por exemplo. A temperatura de torrefação foi mantida durante 16 min, pois a partir desse momento observou-se uma redução dos vapores retirados do processo com aquecimento por micro-ondas.

Foram realizados dois tipos de aquecimento, sendo ambos executados em triplicata, um com micro-ondas, e outro com uma fita térmica HTS/Amptek, modelo AWH-051-040D-MP com 312 W de potência, para tipificar um aquecimento convencional. A fita térmica foi enrolada e presa ao reator, e neste caso foi utilizado um termopar do tipo K em contato com a parede externa do tambor para a medição da temperatura.

Conforme testado antes dos experimentos de aquecimento convencional, enquanto a parede externa do tambor estava a 250°C com a fita térmica, a parede interna estava a temperaturas menores. Foram necessários 15 min para que a temperatura estabilizasse, isto é, para que a temperatura no interior do reator fosse a temperatura desejada de 250°C. Sendo assim, foram necessários 15 min para alcançar a temperatura e mais 16 min correspondentes ao tempo definido para o processo de torrefação. A Figura 4 mostra uma imagem feita com câmera de infravermelho dos testes de aquecimento com a fita térmica, e os parâmetros de operação estão sumarizados na Tabela 9.

Em todos os experimentos de torrefação realizados foram separadas pequenas amostras de biomassa a serem secas em estufa, de forma a determinar sua umidade. A quantificação das perdas sofridas devido ao processo foi realizada por diferença de massa antes e após a reação.

Nos experimentos com micro-ondas, depois de atingida a temperatura de 250°C, a potência do eletrodoméstico foi alternada entre máxima, média e mínima ao longo dos 16 min de torrefação para que a temperatura fosse mantida aproximadamente constante, pois em potência máxima o magnetron está 100% do tempo ligado, reduzindo a potência ele passa a operar na forma “liga e desliga” de acordo com o tempo determinado. Da mesma forma, nos experimentos com aquecimento convencional, a fita térmica foi acionada e desligada diversas vezes, a fim de manter a temperatura de 250°C.

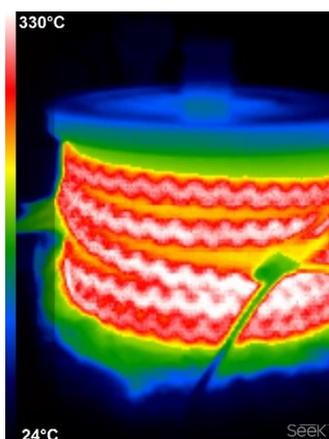


Figura 4: Imagem em infravermelho de tambor de torrefação com aquecimento por fita térmica

Tabela 9: Parâmetros operacionais da torrefação

Parâmetros	Valores
Temperatura (°C)	250
Vazão de N <sub>2</sub> (L/min)	1,0
Velocidade de agitação (rpm)	35
Granulometria casca de arroz (mesh Tyler)	-32+80
Granulometria carvão de silício (mesh Tyler)	+28
Carga casca de arroz (g)	90
Carga carvão de silício (g)	30
Tempo de torrefação a 250°C (min)	16

### 3.3 Análises

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para mapear a perda de massa da casca de arroz conforme o aumento da temperatura. A termogravimetria derivada (DTG) consiste na derivada da curva formada pelo TGA, cujo resultado possibilita identificar em quantas etapas ocorre a decomposição térmica da biomassa. Estas análises foram realizadas na termobalança TA Instruments SDT Q600, sob atmosfera controlada de nitrogênio com vazão de 100mL/min, e taxa de aquecimento de 10°C/min a partir da temperatura ambiente até 800°C.

Com a difração de raios-x (DR-X) pode-se observar o grau de cristalinidade das amostras sólidas. Para tanto as amostras foram moídas e avaliadas na faixa angular de 10 a 70° (2 $\theta$ ), com passo de 0,02° e intensidades registradas por 1s em cada passo. Esta análise foi feita em equipamento Bruker D2 Phaser, com potência no gerador de raios-x correspondente a 30kV.

Já a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia por dispersão de raios-x (EDS), realizadas em equipamento Phenom PROX possibilitam uma imagem microscópica da estrutura da biomassa e a sua composição conforme os elementos químicos presentes em um ponto ou em uma região. Estas análises foram realizadas apenas para uma das amostras torrefadas com micro-ondas (M01) e uma de método de aquecimento convencional (C01), além da casca *in natura* (N).

As análises do método BET (Braunauer, Emmet e Teller) e BJH (Barret, Joyner e Halenda), executadas no equipamento Quantachrome NOVA 4200e, resultam em área superficial específica e volume de poros, a partir do fenômeno de adsorção de gases. As amostras foram avaliadas com gás nitrogênio e temperatura de 80°C.

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), realizada em equipamento Perkin Elmer Frontier, tem por finalidade obter um maior conhecimento sobre os grupos funcionais e as ligações presentes nas amostras sólidas. A análise é realizada ao medir a quantidade que uma amostra absorve de radiação em um determinado comprimento de onda, sendo neste

trabalho efetuada na região de infravermelho médio (MIR), na faixa de 4000 a 650 $\text{cm}^{-1}$ . As amostras sólidas foram moídas de forma a facilitar a sua dissolução em pastilha de KBr. A análise foi realizada com 16 *scans* e resolução de 4 $\text{cm}^{-1}$ .

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foi elaborada para determinar a presença de alguns componentes no líquido resultante do processo de torrefação, como etanol, ácido acético, acetaldeído, metanol, furfural, hidroximetilfurfural, entre outros. Utilizando o cromatógrafo Agilent Technologies 1260 Infinity II, equipado com coluna Agilent Hi-Plex H mantida a 60°C. Como fase móvel foi empregada água mili-Q isocrática com vazão de 0,6 mL/min. O detector de índice de refração (RID) operou a 55°C. As amostras foram injetadas manualmente, com volume de 20  $\mu\text{L}$ , e as corridas duraram 60 min cada.

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Torrefação

Os resultados principais adquiridos com os experimentos de torrefação foram as curvas de aquecimento e as perdas mássicas durante o experimento, que podem ser observados nas Figuras 5 e 6 e na Tabela 10, respectivamente. Os experimentos M01, M02 e M03 correspondem à triplicata realizada com aquecimento de micro-ondas, e os dados de C01, C02 e C03 à triplicata executada com aquecimento convencional.

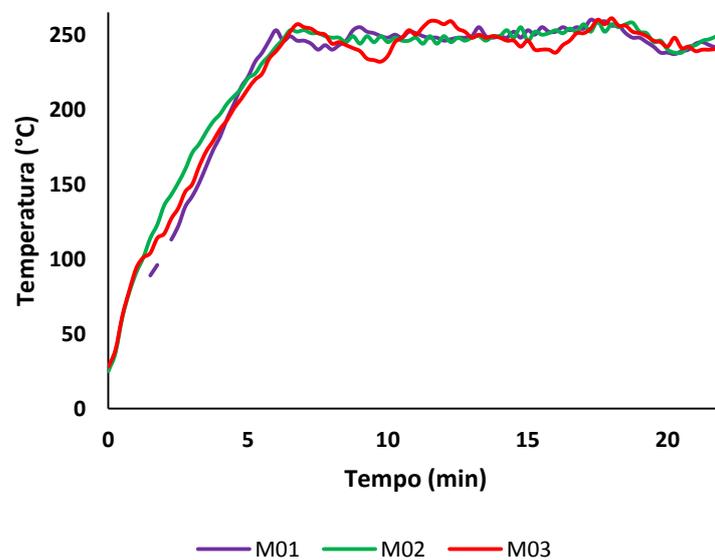


Figura 5: Curvas de aquecimento para processo de torrefação com micro-ondas

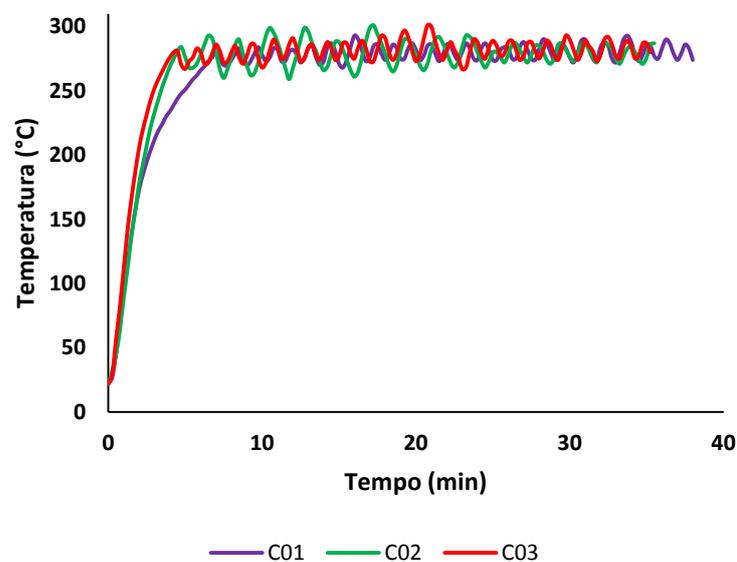


Figura 6: Curvas de aquecimento para processo de torrefação com fita térmica

Os primeiros pontos da curva de aquecimento do experimento M01 não foram registrados em decorrência da interferência das micro-ondas com a câmera de infravermelho, resultando em valores incoerentes de temperatura. Para minimizar os efeitos de interferência a bancada com o forno de micro-ondas foi afastada do cabeamento do sensor de temperatura. Após o afastamento o experimento foi retomado.

Os resultados evidenciam a alta taxa de aquecimento e a eficiência que as micro-ondas possibilitam. Conforme as Figuras 5 e 6, o alcance da temperatura desejada ocorre em 6 min para o aquecimento com micro-ondas, enquanto o aquecimento convencional necessita de no mínimo 18 min, pelo menos 3 min para a parede externa do vidro chegar a 250°C e mais 15 min para a parede interna chegar a essa temperatura. Isto porque a forma convencional aquece toda a câmara, enquanto o aquecimento com micro-ondas é seletivo, isto é, só aquece o material que tem a capacidade de absorver micro-ondas.

Tabela 10: Perda mássica resultante do processo de torrefação com micro-ondas e com aquecimento convencional

Experimentos	M01	M02	M03	C01	C02	C03
Perda mássica (%)	17,94	18,52	25,71	16,71	12,20	13,65
Umidade (%)	4,46	5,95	9,51	10,23	9,56	8,98
Voláteis (%)	13,49	12,56	16,21	6,47	2,64	4,67

A Tabela 10 mostra os percentuais de perda mássica, separando o percentual de umidade e de voláteis. Observando as perdas sofridas deve-se atentar para a umidade da amostra de biomassa utilizada, variável de acordo com os diferentes dias em que as reações foram realizadas. Sendo assim, é mais coerente comparar a porcentagem de voláteis desprendidos, calculada pela diferença entre as perdas e a umidade correspondente. Com isso, pode-se observar que o aquecimento com micro-ondas se mostrou mais eficiente, uma vez que a quantidade de voláteis foi sempre maior que nos casos de aquecimento convencional.

Acredita-se que estas diferenças foram evidentes devido a forma como o aquecimento convencional foi executado – buscando ser o mais similar possível ao micro-ondas para que dessa forma a comparação fosse mais justa. Sendo assim, presume-se que o método convencional não proporcionou a mesma temperatura à biomassa que o aquecimento com micro-ondas. Para que a temperatura de torrefação fosse de fato alcançada poderiam ser feitos ajustes no sistema, como por exemplo um isolamento térmico no entorno do tambor, para que dessa forma as temperaturas das paredes externa e interna se tornassem mais próximas.

O experimento M03 apresentou uma maior oscilação, mesmo o magnetron tendo sua potência de operação variada da mesma forma que em M01 e M02. Percebe-se que esse comportamento mais oscilatório ocasionou maior perda mássica de voláteis que os demais experimentos com micro-ondas. Acredita-se que este resultado tenha sido função da maior umidade presente na biomassa utilizada, sendo necessária uma melhor avaliação utilizando amostras de casca de arroz padronizadas com o mesmo teor de umidade.

#### **4.2 TGA e DTG**

As Figuras 7 e 8 correspondem às curvas de TGA da casca de arroz *in natura*, torrefada com micro-ondas e por método convencional. Nestas curvas pode-se observar a perda de massa das amostras em função da temperatura.

O primeiro decréscimo é devido à perda de umidade. A torrefação retira a umidade da biomassa, porém, a curva de TGA mostra que as amostras torrefadas absorveram um pouco de umidade durante o período em que ficaram armazenadas antes da análise.

A principal queda de massa começa a ocorrer em torno de 220°C para a biomassa *in natura*, e em 240°C para a torrefada com micro-ondas. Isto mostra que a temperatura escolhida de 250°C é suficiente para realizar a torrefação, e que as biomassas torrefadas poderiam perder ainda mais massa a essa temperatura, provavelmente com um tempo de reação maior. Já as curvas de TGA das amostras torrefadas por método convencional se assemelham com as

da casca *in natura*, mostrando que o aquecimento não foi muito eficiente, o que já era esperado de acordo com os resultados da Tabela 10.

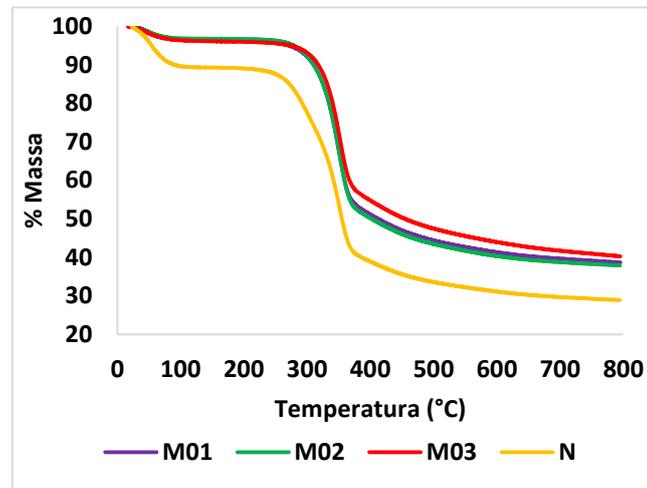


Figura 7: Curvas de TGA para amostras torrefadas com micro-ondas e *in natura*

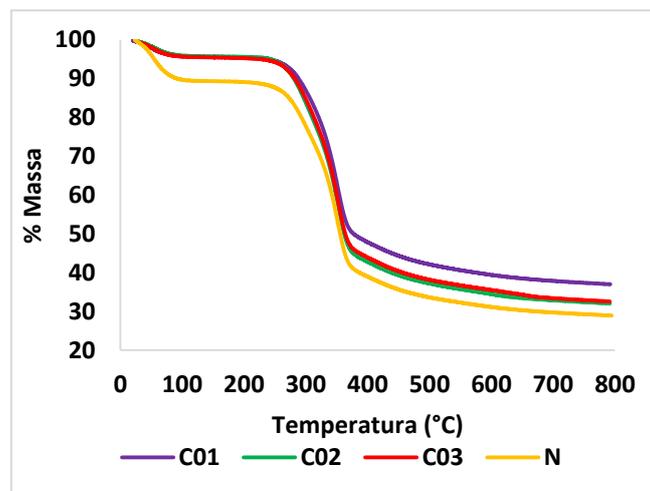


Figura 8: Curvas de TGA para amostras torrefadas por método convencional e *in natura*

As curvas de TGA na região próxima a 800°C ainda estão decrescendo, mesmo que suavemente, o que sugere que o teor de cinzas é menor que 40 e 30% para as amostras torrefadas e *in natura*, respectivamente.

Nas Figuras 9 e 10 são apresentadas a derivada primeira da massa para as seis amostras torrefadas e para a casca *in natura*. Percebe-se uma protuberância na curva DTG da casca *in natura* e das amostras torrefadas por método

convencional, na faixa de 220 a 320°C, inexistente nas curvas de torrefação com micro-ondas.

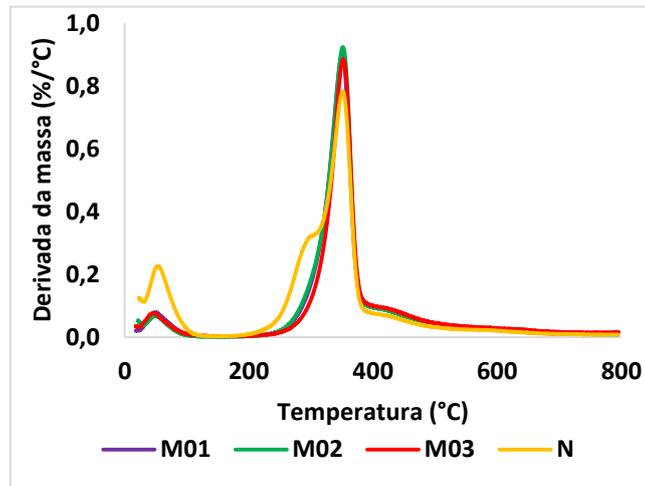


Figura 9: Curvas de DTG para amostras torrefadas com micro-ondas e *in natura*

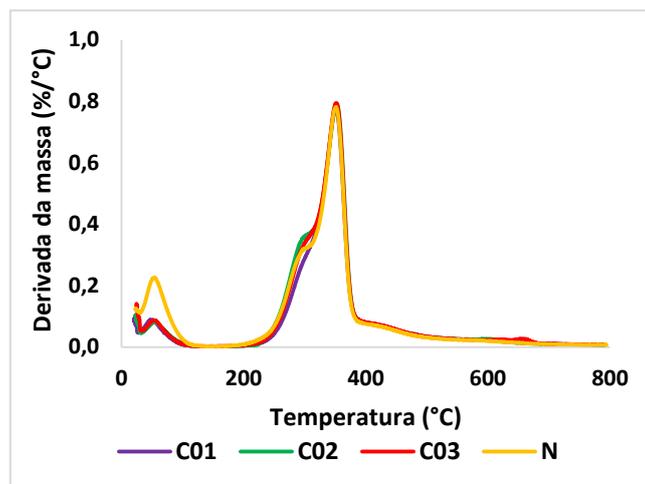


Figura 10: Curvas de DTG para amostras torrefadas por método convencional e *in natura*

Comparando as curvas das Figuras 9 e 10 com a Figura 11, pode-se reconhecer que somente a torrefação com micro-ondas possibilitou a degradação das hemiceluloses. Isto comprova que o método convencional realmente não alcançou a temperatura de torrefação desejada, porém, realizando mudanças na metodologia de operação possivelmente o método convencional traria resultados positivos como os de micro-ondas.

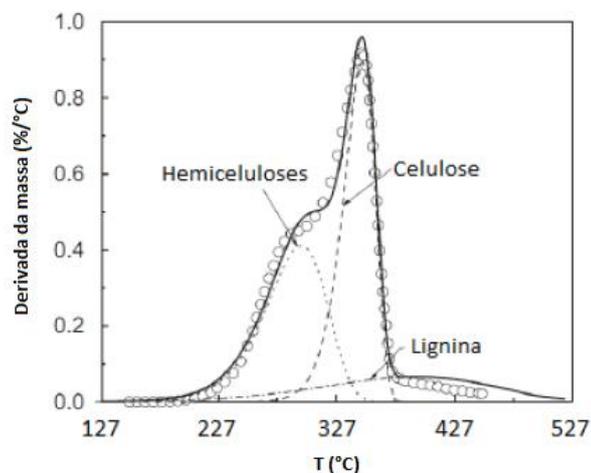


Figura 11: Curva de DTG típica de biomassa lignocelulósica e seus componentes básicos [34]

### 4.3 DR-X

Na Figura 12 é possível observar o pico correspondente à estrutura da sílica amorfa em aproximadamente  $22,5^\circ$  tanto na casca de arroz *in natura* como nas amostras torrefadas [1].

Picos estreitos representam um maior grau de ordenamento estrutural [35], entretanto, esta análise mostrou-se bastante ruidosa, devido às características do equipamento utilizado e à amostra se caracterizar como amorfa, o que dificulta a visualização e comparação entre os experimentos. Para minimizar o ruído e tornar os picos de intensidade mais claros as amostras a serem analisadas devem ser moídas de forma a apresentar granulometria ainda mais fina e passarem por processo de secagem.

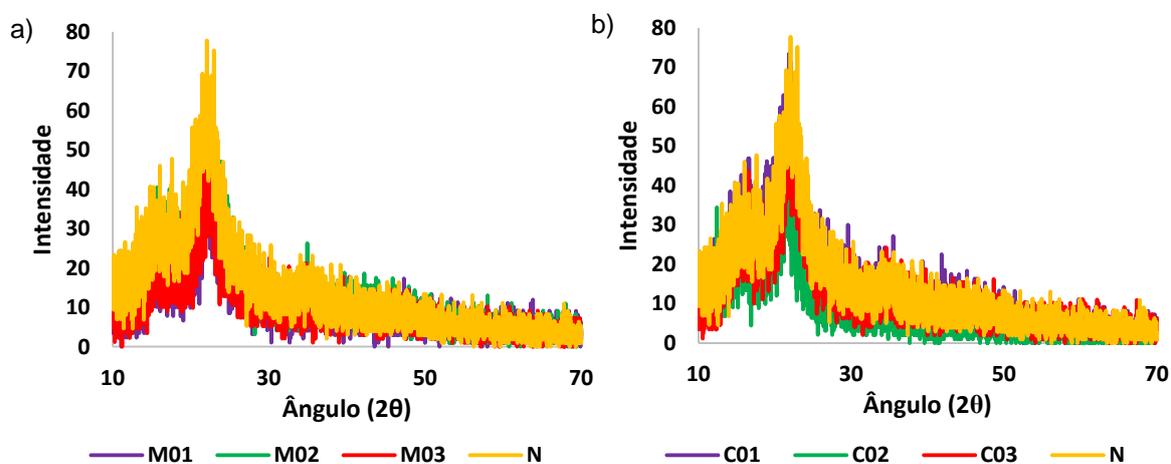


Figura 12: Difratogramas de raios-x para casca de arroz *in natura* e torrefada com micro-ondas (a) e por método convencional (b)

#### 4.4 MEV e EDS

De acordo com as imagens geradas por MEV, Figura 13, pode-se observar que a casca apresenta uma superfície mais lisa (regiões claras) e outra mais rugosa (regiões escuras). Nota-se que as manchas escuras presentes na superfície mais lisa da casca de arroz *in natura* são retiradas com o processo de torrefação, tanto com micro-ondas quanto com aquecimento convencional. Tais observações vão ao encontro de análises realizadas por outros pesquisadores [7], [23], e acredita-se que tais manchas sejam impurezas contidas na casca.

Na Figura 13 (b; d; f) estão representados os pontos de 1 até 6, onde foi realizado EDS. Além desses, também realizou-se EDS da região como um todo da casca de arroz *in natura* (b), visto que a imagem está completamente preenchida com casca, sem pegar partes da fita de carbono (d e f), o que afetaria a análise. A Tabela 11 mostra a concentração dos elementos encontrados nos pontos e região analisados.

De acordo com a Tabela 11, o elemento mais presente na casca é o oxigênio, mesmo em amostras torrefadas. Em pontos de superfície porosa nota-se a presença de alguns metais, que não aparecem em pontos de superfície mais lisa. Pode-se observar que as concentrações variam muito de acordo com o ponto escolhido, como na região da casca *in natura*, que foi detectada uma menor quantidade de silício e maior de nitrogênio que nos pontos 1 e 2 contidos em tal região.

Apesar de o equipamento fornecer resultados com um grau de confiança acima de 95%, a detecção dos elementos ocorre de acordo com o número atômico do elemento e a energia dos seus elétrons, o que pode causar uma identificação incorreta entre elementos eletronicamente semelhantes e tornar a técnica pouco confiável. Porém, como se conhece os elementos que podem ser encontrados em casca de arroz, a técnica funciona bem para análises qualitativas neste caso, entretanto, não é recomendada para análises quantitativas, uma vez que o equipamento pode estar identificando erroneamente parte da composição da amostra.

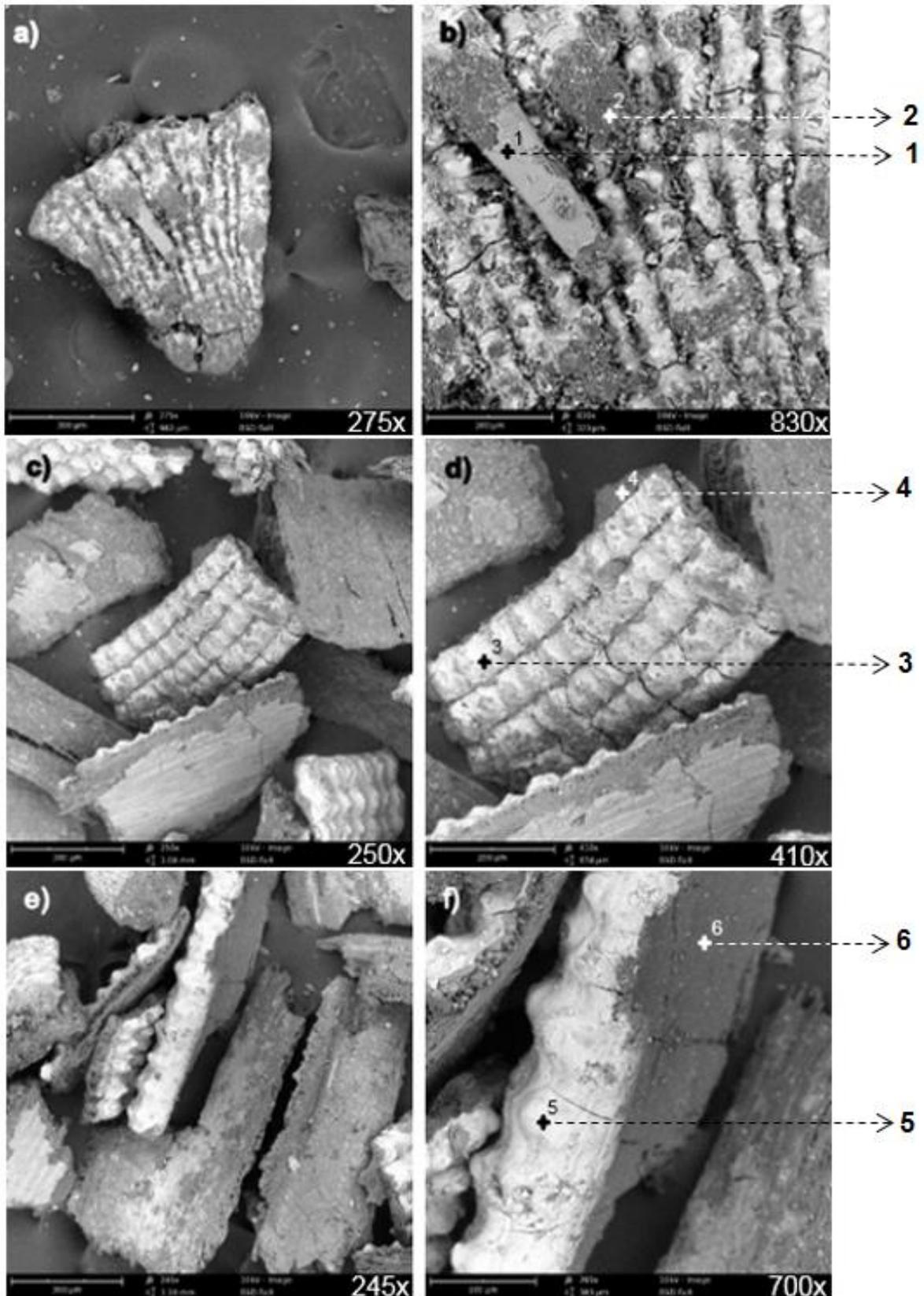


Figura 13: Imagens de MEV de casca de arroz *in natura* (a; b), torrefada com micro-ondas (c; d) e com aquecimento convencional (e; f)

Tabela 11: Concentração percentual de elementos por EDS em pontos representados na Figura 13 (b; d; f) e região da Figura 13 (b)

Elemento	N (%)			M01 (%)		C01 (%)	
	Região	1	2	3	4	5	6
O	60,2	60,8	61,4	74,0	50,3	62,9	62,3
N	19,8	8,2	8,0	8,2	5,7	6,9	6,0
C	1,5	1,2	6,0	5,5	1,0	3,7	0,8
Si	1,3	29,7	21,7	12,3	40,6	26,5	29,1
P	1,6	-	-	-	-	-	0,5
Mg	2,3	-	-	-	-	-	0,7
Al	-	-	-	-	1,0	-	0,6
Na	13,2	-	-	-	1,4	-	-
K	-	-	2,9	-	-	-	-

#### 4.5 BET e BJH

Enquanto o *biochar* de casca de arroz (oriundo da pirólise rápida) apresenta área superficial específica de aproximadamente 52 m<sup>2</sup>/g [1], a casca torrefada resulta em valores muito menores, como pode ser observado na Tabela 12. A pirólise consegue degradar mais estruturas que a torrefação, devido a sua temperatura mais elevada, e assim retirar mais compostos da amostra sólida, formando uma maior quantidade de espaços vazios e aumentando a área superficial específica da biomassa.

Tabela 12: Área superficial específica e volume de poro para casca de arroz torrefada e *in natura* por método BET e BJH

Experimento	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	F <sub>Área</sub>	Volume de poro (cm <sup>3</sup> /g)
N	0,9	-	0,003
M01	1,3	1,4	0,003
M02	0,9	1,0	0,002
M03	0,7	0,8	0,002
C01	1,0	1,1	0,003
C02	0,7	0,8	0,002
C03	0,6	0,7	0,002

O valor  $F_{\text{Área}}$  da Tabela 12 corresponde à razão da área superficial específica das biomassas torrefadas com relação à casca *in natura*. Com este fator pode-se observar que não há tendências de modificação claras com relação ao processo de torrefação ou à metodologia de aquecimento; entretanto, Chen [18] afirma que o *biochar* pode ter sua área superficial específica reduzida com o aumento da temperatura de torrefação.

Não há grandes variações no volume de poros da casca *in natura* para as torrefadas, assim como não há para o *biochar*, todos em torno de  $0,003 \text{ cm}^3/\text{g}$  [1].

#### 4.6 FTIR

A análise por FTIR apresentou estiramentos em aproximadamente  $3340$ ,  $2900$ ,  $1030$  e  $800 \text{ cm}^{-1}$ , correspondentes às ligações O-H, C-H, Si-O-Si e Si-O [8], conforme pode ser observado na Figura 14. Também foi identificada nas amostras uma banda em torno de  $1650 \text{ cm}^{-1}$ , evidência da presença de ligações duplas de carbono. Os espectros foram normalizados para que a linha de base fosse a mesma para todas as amostras, o que criou valores negativos de absorbância.

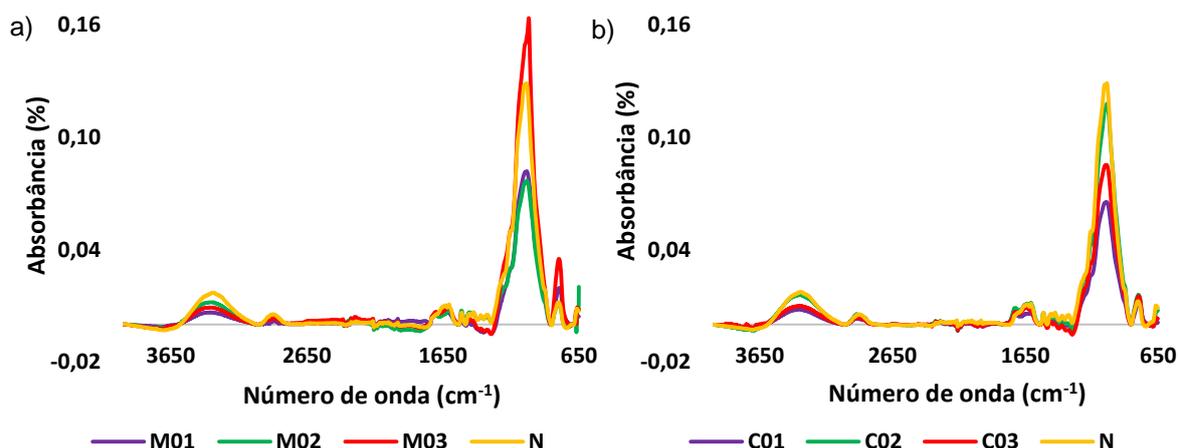


Figura 14: Espectro FTIR de casca de arroz *in natura* e torrefada com micro-ondas (a) e por método convencional (b)

A banda de ligação O-H pode ser referente à umidade contida na biomassa, mas como as amostras são secas em estufa antes da análise, provavelmente esta banda está relacionada com as ligações hidroxilas características de

biomassas lignocelulósicas. Sendo assim, pode-se observar na Figura 14 que a torrefação reduziu a quantidade de tal ligação, com exceção do experimento C02.

Desconhece-se o motivo de o estiramento referente a sílica ter sido maior no experimento M03, seria necessária uma repetição da análise para uma conclusão adequada.

#### 4.7 HPLC

Uma vez que a técnica de HPLC não conta com bibliotecas para identificação de compostos, se fez necessário o uso de reagentes padrões, com os quais é possível comparar os respectivos tempos de retenção amostrais e verificar a presença de determinados componentes na fração líquida resultante do processo de torrefação.

Além de análise qualitativa é possível a quantificação dos analitos a partir das curvas analíticas dos padrões. A Tabela 13 mostra os compostos identificados e suas respectivas concentrações para cada experimento.

Tabela 13: Concentração de compostos identificados em fração líquida gerada em torrefação de casca de arroz

Composto	M01	M02	M03	C01	C02	C03
Ácido acético (g/L)	153,22	120,97	107,80	34,63	3,04	3,56
Frutose (g/L)	1,04	0,06	0,28	0,29	0,14	0,02
Furfural (g/L)	8,23	6,86	6,86	1,00	0,01	0,01
Glicerol (g/L)	15,38	12,18	10,80	2,93	0,99	1,36
Metanol (g/L)	4,40	3,11	3,05	0,73	0,13	1,10

A degradação das hemiceluloses é responsável por 70% da acidez do bio-óleo, o que dificulta as aplicações práticas devido à alta corrosividade [10]. Tal acidez pode ser minimizada com o processo de torrefação, que resulta em uma amostra aquosa bastante ácida, com pH 3 aproximadamente, composta majoritariamente de ácido acético.

Os experimentos de torrefação com micro-ondas resultaram em frações aquosas mais concentradas em ácido acético, furfural, glicerol e metanol que os

experimentos convencionais, evidenciando que o aquecimento com micro-ondas foi mais eficiente, uma vez que retirou mais condensáveis que o método convencional.

## 5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Os objetivos deste estudo eram avaliar as características estruturais da biomassa torrefada, facilitar a manipulação da casca de arroz e remover umidade e orgânicos leves que são indesejados no bio-óleo, além de avaliar se há alguma vantagem de se trabalhar com micro-ondas do ponto de vista de modificações estruturais causadas na biomassa.

A análise HPLC executada para a fração líquida confirma os resultados, tendo revelado concentrações de ácido acético maiores que 100 g/L para micro-ondas e de no máximo 34 g/L para aquecimento convencional.

Com os resultados, nota-se que o uso de micro-ondas foi mais eficiente que o método de aquecimento convencional, visto que proporcionou a degradação das hemiceluloses, ocasionando o desprendimento de até 16,2% de voláteis, entretanto, acredita-se que no método convencional não tenha sido alcançada a temperatura interna equivalente à alcançada com micro-ondas. Na tentativa de ser fiel à comparação entre as duas metodologias de aquecimento, utilizaram-se as mesmas condições e equipamentos para ambos, tornando a análise desfavorável ao aquecimento convencional, que proporcionou 6,5% de perdas de voláteis no melhor dos casos.

Para que a forma convencional seja executada de forma mais adequada poderia haver um sensor de temperatura em contato direto com a biomassa, condição inexistente e difícil de implementar com o uso das micro-ondas. Outras alternativas são utilizar um isolamento térmico para garantir a equalização das paredes interna e externa do tambor de torrefação ou dispor de um reator de material com condutividade térmica maior que a do vidro para obter uma menor inércia térmica.

Não foram notadas diferenças estruturais na casca de arroz torrefada com micro-ondas causadas por essa metodologia de aquecimento. O que ocorreu foi que a biomassa perdeu mais compostos com as micro-ondas porque estas possibilitaram uma maior temperatura que o método de aquecimento convencional. Entretanto, o aquecimento via micro-ondas só foi possível devido a utilização de carvão de silício como absorvedor, o que caracteriza um

aquecimento híbrido. Sendo assim, a utilização de energia por micro-ondas deve ser melhor investigada, para que as modificações estruturais possam ser analisadas em função do aquecimento feito puramente com micro-ondas.

Neste trabalho não foi feita uma avaliação econômica e energética das metodologias de aquecimento, apenas a constatação de que as micro-ondas proporcionaram o alcance da temperatura desejada de forma mais rápida e eficiente, restando tal avaliação como uma sugestão para trabalhos futuros.

Foi realizada a caracterização da biomassa torrefada, porém os resultados são ainda muito preliminares para que haja uma aplicação concreta da mesma. Por enquanto, sugere-se dar continuidade ao processamento termoquímico e pirolisar a casca de arroz torrefada, para assim obter um bio-óleo de melhor qualidade.

A manipulação de biomassas pode sim ser facilitada com o processo de torrefação, o que ficou evidente quando foi necessário moer a casca torrefada a ser destinada a algumas análises.

Para trabalhos futuros algumas sugestões adicionais são realizar a pirólise de casca de arroz torrefada, testar o *biochar* como absorvedor de micro-ondas e avaliar melhores condições de operação para trabalhos tanto com aquecimento convencional como por micro-ondas.

## 6 Referências

- [1] ZHANG, S. High quality syngas production from microwave pyrolysis of rice husk with char-supported metallic catalysts. *Bioresource Technology*, v.191, p.17-23, 2015.
- [2] FAOSTAT. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Statistics Division. 2016. Disponível em [http://www.fao.org/faostat/en/#rankings/countries\\_by\\_commodity](http://www.fao.org/faostat/en/#rankings/countries_by_commodity). Acesso em 18/10/2018 às 22h22
- [3] IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2016. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rs/pesquisa/14/10245?tipo=ranking&indicador=10221&ano=2016>. Acesso em: 18/10/2018 às 23h34
- [4] RAYMUNDO, L. M. Desenvolvimento de uma planta laboratorial de pirólise rápida em leiteo fluidizado aplicado à casca de arroz. 2016. Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [5] MMA, SHRU. Ministério do Meio Ambiente. Secretaria de Recursos Hídricos e Ambiente Urbano. Guia para elaboração dos Planos de Gestão de Resíduos Sólidos. 2011. Brasília.
- [6] ZHANG, S. Effects of water washing and torrefaction pretreatments on rice husk pyrolysis by microwave heating. *Bioresource technology*, v.193, p.442-448, 2015.
- [7] CHEN, D. In-depth study of rice husk torrefaction: Characterization of solid, liquid and gaseous products, oxygen migration and energy yield. *Bioresource technology*, v.253, p.148-153, 2018.
- [8] ZHANG, S. Upgrading of bio-oil from catalytic pyrolysis of pretreated rice husk over Fe-modified ZSM-5 zeolite catalyst. *Fuel Processing Technology*, v.175, p.17-28, 2018.
- [9] ZHANG, S. Combination of Light Bio-oil Washing and Torrefaction Pretreatment of Rice Husk: Its Effects on Physicochemical Characteristics and Fast Pyrolysis Behavior. *Energy&Fuels*, v.30, p.3030-3037, 2016.
- [10] JI-LU, Z. Bio-oil from fast pyrolysis of rice husk: Yields and related properties and improvement of the pyrolysis system. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.80, p.30-35, 2007.

- [11] KLAFFKE, A. F. Torrefação de Resíduos da Indústria de Papel e Celulose como Pré-tratamento para Produção de Bio-Óleo via Pirólise Rápida. 2018. Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [12] ZHANG, S. Effects of water washing and torrefaction on the pyrolysis behavior and kinetics of rice husk through TGA and Py-GC/MS. *Bioresource technology*, v.199, p.352-361, 2016.
- [13] GUO, X. Properties of Bio-oil from Fast Pyrolysis of Rice Husk. *Biotechnology and Bioengineering*, v.19, n.1, p.116-121, 2011.
- [14] ALVAREZ, J. Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed Reactor. *Fuel*, v.128, p.162-169, 2014.
- [15] KOSTAS, E. T. The application of microwave heating in bioenergy: A review on the microwave pre-treatment and upgrading technologies for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.77, p.12-27, 2017.
- [16] BIZZO, W. A. Geração, Distribuição e Utilização de Vapor, cap. 2, p.18-40. Disponível em: <<http://www.fem.unicamp.br/~em672/GERVAP2.pdf>>. Acesso em 05/11/2018 as 16h20
- [17] HUANG, Y-F. Leucaena biochar produced by microwave torrefaction: Fuel properties and energy efficiency. *Applied Energy*, v. 204, p.1018-1025, 2017.
- [18] CHEN, H. Effect of torrefaction on the properties of rice straw high temperature pyrolysis char: Pore structure, aromaticity and gasification activity. *Bioresource technology*, v.228, p.241-249, 2017.
- [19] HO, S-H. Characterization of biomass waste torrefaction under conventional and microwave heating. *Bioresource technology*, v.264, p.7-16, 2018.
- [20] HUANG, Y-F. Microwave torrefaction of rice straw and pennisetum. *Bioresource technology*, v.123, p.1-7, 2012.
- [21] BUDARIN, V. L. The potential of microwave technology for the recovery, synthesis and manufacturing of chemicals from bio-wastes. *Catalysis today*, v.239, p.80-89, 2015.
- [22] ZHANG, Y. Effects of feedstock characteristics on microwave-assisted pyrolysis – A review. *Bioresource Technology*, v.230, p.143-151, 2017.

- [23] CHEN, W-H. Characterization of solid and liquid products from bamboo torrefaction. *Applied Energy*, v.160, p.829-835, 2015.
- [24] ZHANG, S. Effects of torrefaction on yield and quality of pyrolysis char and its application on preparation of activated carbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.119, p.217-223, 2016.
- [25] ANTUNES, E. Microwave pyrolysis of sewage biosolids: Dielectric properties, microwave susceptor role and its impact on biochar properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.129, p.93-100, 2018.
- [26] LI, J. Biochar from microwave pyrolysis of biomass: A review. *Biomass and Bioenergy*, v.94, p.228-244, 2016.
- [27] RAYMUNDO, L. M. Estudos de Aquecimento via Micro-Ondas. 2013. Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [28] BORGES, F. C. Estudo do Processamento Termoquímico de Biomassas com Micro-ondas: Pirólise Rápida de Biomassas Residuais e Microalgas. 2014. Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [29] SEBBEN, J. A. Desenvolvimento de tambor rotativo para Micro-ondas e aplicação no processamento de Batata-doce. 2015. Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [30] COSTA, S. S. Extração de espilantol assistida por micro-ondas a partir de flores, folhas e caules de jambu (*Acmella oleracea* (L.) R. K. Jansen). 2014. Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.
- [31] HUANG, Y-F. A review on microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Sustainable Environment Research*, v.26, p.103-109, 2016.
- [32] MOTASEMI, F. A review on the microwave-assisted pyrolysis technique. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.28, p.317-330, 2013.
- [33] LOVE, W. Magnetrons. In: ELSEVIER (Ed.). *Handbook of Microwave Technology: Components and Devices*. Milwaukee, Winsconsin, v.2, 1995. cap. 2, p.33-55.
- [34] LI, H. Microwave irradiation – A green and efficient way to pretreat biomass. *Bioresource Technology*, v.199, p.34-41, 2016.

- 
- [35] DI BLASI, C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 34, n. 1, p. 47–90, 2008.
- [36] MACHADO, A. S. Quantificação por DRX dos componentes carbonosos presentes no pó de balão do alto-forno. *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, São Paulo, v. 8, n. 4, p. 254-260, 2011.