

CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Eduardo Ezequiel Antunes Sosa

**DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE PIRÓLISE AQUECIDO POR
MICRO-ONDAS**

Santa Cruz do Sul
2019

Eduardo Ezequiel Antunes Sosa

**DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE PIRÓLISE AQUECIDO POR
MICRO-ONDAS**

Trabalho de Curso em Engenharia Química apresentado
ao Curso de Engenharia Química da Universidade de
Santa Cruz do Sul – UNISC.

Orientador: Prof. Dr. Adilson Ben da Costa

Santa Cruz do Sul

2019

“La science, mon garçon, est faite d’erreurs, mais ce sont des erreurs qu’il est utile de faire, parce qu’elles conduisent peu à peu à la vérité”.

“A ciência, meu rapaz, é feita de erros, mas são erros úteis, porque conduzem pouco a pouco à verdade”.

Jules Verne

RESUMO

Neste trabalho buscou-se projetar, montar e aplicar um sistema de pirólise assistida por micro-ondas em escala laboratorial. Nesse sistema foi realizada a pirólise das biomassas casca de arroz e óleo de soja combinadas, utilizando carvão de origem vegetal como absorvedor de micro-ondas e dióxido de carbono como gás de arraste. Foram realizadas quatro séries de experimentos visando avaliar a influência individual de algumas variáveis operacionais sobre o rendimento de fase líquida (bio-óleo). As variáveis avaliadas foram a vazão do gás de arraste, a potência do micro-ondas, o percentual de absorvedor adicionado e a razão mássica entre casca de arroz e óleo de soja. Através dos resultados dos experimentos verificou-se que as variáveis que mais influenciaram nos resultados foram a composição da biomassa e a potência do micro-ondas. O experimento com maior rendimento foi realizado nas condições de vazão de CO₂ de 1 L/min, potência do micro-ondas em 100% (700 W), 5 g (10% do total de biomassa) de carvão adicionado e 50 g de biomassa na proporção 1 para 1 de casca de arroz e óleo de soja (25 g de cada). Nesse experimento obteve-se 30,9% de fase líquida em base úmida de biomassa, contudo o produto da pirólise apresentou elevada umidade, o que resultou na formação de duas fases. A fase não-aquosa do bio-óleo apresentou poder calorífico de 34,25 MJ/kg, e a espectroscopia no infravermelho médio (MIR) auxiliou na descrição de sua composição. Os resultados obtidos demonstraram que a pirólise assistida por micro-ondas é um processo promissor para a produção de biocombustíveis e outras moléculas de interesse industrial.

Palavras-chave: Pirólise. Micro-ondas. Bio-óleo. Biocombustíveis.

ABSTRACT

The aim of this work was to design, assemble and apply a microwave-assisted pyrolysis system in a laboratory scale. In this system the pyrolysis of rice husk and soybean oil combined was carried out, using wood charcoal as the microwave absorber and carbon dioxide as the carrier gas. Four series of experiments were carried out to evaluate the individual influence of some operational variables on the yield of liquid phase (bio-oil). The variables evaluated were the carrier gas flow, the microwave power, the percentage of absorber added and the ratio between rice husk and soybean oil. Through the results of the experiments it was verified that the variables that most influenced the results were the composition of the biomass and the power of the microwave. The experiment with the highest yield was performed under the conditions of CO₂ flow of 1 L/min, microwave power in 100% (700 W), 5 g (10% of the total biomass) of coal added and 50 g of biomass in 1 to 1 ratio of rice hulls and soybean oil (25 g each). This experiment yielded 30.9% of liquid phase in a wet basis of biomass, however the product of the pyrolysis presented high humidity, which resulted in the formation of two phases. The non-aqueous phase of the bio-oil had a calorific value of 34.25 MJ/kg, and medium infrared spectroscopy (MIR) assisted in the description of its composition. The results obtained demonstrated that microwave assisted pyrolysis is a promising process for the production of biofuels and other molecules of industrial interest.

Keywords: Pyrolysis. Microwaves. Bio-oil. Biofuels.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Tipos de biomassas, processos de conversão e combustíveis derivados	15
Figura 2 – Anatomia simplificada de um grão de arroz.....	17
Figura 3 - Esquema simplificado de um sistema de pirólise.....	23
Figura 4 - Diferença básica entre o aquecimento convencional e por micro-ondas.....	26
Figura 5 - Diferença da distribuição das ondas em uma cavidade sem e com agitador	29
Figura 6 - Esquema do sistema de pirólise montado neste estudo	31
Figura 7 - Papel termossensível umedecido sobre retângulo de papelão.....	33
Figura 8 - Câmera FlirOne acoplada em smartphone	34
Figura 9 - Uso do reator para definir as distâncias entre os furos na cavidade	34
Figura 10 - Conexões feitas com bloco refratário	36
Figura 11 - Suporte do reator dentro do forno.....	36
Figura 12 - Sistema de confinamento e exaustão dos gases.....	37
Figura 13 - Rotômetros utilizados.....	38
Figura 14 - Moinho de facas do tipo Wiley utilizado	39
Figura 15 - Amostra de arroz pronta para ensaio calorimétrico.....	41
Figura 16 - Aparência da amostra do experimento 1	45
Figura 17 - Reator posicionado dentro da cavidade	46
Figura 18 - Sistema de coleta de condensado.....	47
Figura 19 – Frasco coletor de bio-óleo	48
Figura 20 - Recipiente de armazenamento do carvão.....	48
Figura 21 - Determinação da distribuição de aquecimento usando papel termossensível.....	50
Figura 22 - Furos na carcaça do micro-ondas	51
Figura 23 - Tubulações acopladas no forno	51
Figura 24 - Tampa central do reator após ensaios	52
Figura 25 - Cinza remanescente após combustão da casca de arroz	54
Figura 26 - Rendimento médio (n=3) de bio-óleo em função da vazão de CO ₂	57
Figura 27 – Rendimento médio (n=3) de bio-óleo em função da potência do micro-ondas....	58
Figura 28 – Rendimento médio (n=3) de bio-óleo em função da massa de carvão adicionada	59
Figura 29 – Rendimento médio (n=3) de bio-óleo em função do percentual de casca de arroz	60
Figura 30 - Comparação entre amostra de bio-óleo novo e armazenado por uma semana.....	62
Figura 31 - Espectro de infravermelho da amostra de bio-óleo	63

Figura 32 – Perfil térmico em infravermelho do reator	65
Figura 33 - Fotografia do reator após um experimento	66
Figura 34 - Deformação no fundo do reator.....	67
Figura 35 - Perfil térmico do sistema de pirólise.....	68
Figura 36 - Comparação entre os rendimentos da produção de bio-óleo	69
Figura 37 - Gráficos de resultados.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados sobre as culturas agrícolas do RS	16
Tabela 2 - Parâmetros para a realização dos experimentos.....	43
Tabela 3 - Distribuição granulométrica da casca de arroz moída.....	53
Tabela 4 - Resultados do poder calorífico superior das matérias-primas	53
Tabela 5 - Resultados da análise de umidade das cascas de arroz	55
Tabela 6 - Resultados dos experimentos de pirólise.....	56
Tabela 7 - Resultados das análises de poder calorífico do bio-óleo	62
Tabela 8 - Condições estudadas organizadas por rendimento.....	69

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 Área e limitação do tema	11
1.2 Justificativa	11
1.3 Objetivos.....	12
1.3.1 Objetivos Gerais.....	12
1.3.2 Objetivos Específicos	12
2 REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1 Biomassa.....	14
2.1.1 Casca de arroz	17
2.1.2 Óleos alimentares usados.....	18
2.2 Pirólise.....	20
2.2.1 Reator e sistema de aquecimento	23
2.2.2 Produtos da pirólise	25
2.3 Micro-ondas	25
2.3.1 Considerações de segurança em sistemas de micro-ondas	29
3 METODOLOGIA.....	31
3.1 Montagem do sistema de pirólise	31
3.1.1 Etapas da montagem.....	32
3.1.1.1 Determinação da distribuição das micro-ondas no forno	32
3.1.1.2 Perfuração do forno	34
3.1.1.3 Confecção das conexões e montagem	35
3.2 Preparo e caracterização das matérias primas	38
3.2.1 Casca de arroz	39
3.2.2 Óleo de fritura	41
3.2.3 Carvão vegetal	41
3.3 Design dos experimentos.....	42
3.4 Realização dos ensaios	43
3.5 Métodos de análise dos produtos	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
4.1 Determinação da distribuição das micro-ondas: resultados	50
4.2 Perfuração do forno: resultados	51
4.3 Confecção das conexões: resultados	52

4.4 Caracterização das matérias primas: resultados.....	52
4.5 Experimentos de pirólise	55
4.5.1 Efeito da vazão de CO ₂ sobre o rendimento de bio-óleo	57
4.5.2 Efeito da potência do micro-ondas sobre o rendimento de bio-óleo.....	58
4.5.3 Efeito da quantidade de carvão vegetal adicionado sobre o rendimento de bio-óleo	59
4.5.4 Efeito da composição da biomassa sobre o rendimento de bio-óleo	60
4.6 Análise do bio-óleo	61
4.7 Outros resultados	64
4.8 Panorama geral dos resultados obtidos	68
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	72
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	74
REFERÊNCIAS	76

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da população e o concomitante aumento da demanda energética mundial são dois fatos verificados nos dias de hoje (SCHANDL, et al., 2016). Aliados à realidade de que as principais fontes de energia no mundo atualmente são de origem fóssil, que geram poluição, contribuem para o aquecimento global e são recursos finitos, isso faz com que haja uma preocupação a nível mundial com relação à sustentabilidade energética (SAGAN, 1998). Sendo assim, a procura por fontes alternativas de energia é um tema de grande relevância.

Atualmente já existem diversos candidatos para substituir os combustíveis de origem fóssil, destacando-se a energia solar, a energia eólica e a biomassa. Dentre essas, a energia solar e a eólica dependem muito da disponibilidade local do recurso, sendo que em regiões com pouca incidência de luz solar e poucos ventos não são alternativas viáveis, além de que o seu armazenamento para utilização em períodos de baixa disponibilidade é problemático. Já a biomassa é um recurso amplamente disponível, na forma de madeira plantada para este fim ou na forma de resíduos agroindustriais e urbanos, que podem ser armazenados e transportados para serem usados quando necessário (GOLDENBERG et al., 2004).

A agroindústria mundial gera, todos os dias, toneladas de biomassas vegetais que potencialmente podem ser utilizadas para a produção de energia. Dentre os produtos da agroindústria, um dos mais expressivos no mundo é o arroz, que, por sua vez, tem como um dos principais resíduos a sua casca. Em geral, parte da quantidade total de cascas produzidas pela indústria do arroz é utilizada nas próprias indústrias, muitas vezes na forma de combustível de queima direta, método pouco eficiente, ou então, em alguns casos, através da gasificação, que gera gases com melhor potencial de queima, mas que precisam ser utilizados de forma local e imediata, uma vez que seu armazenamento é dispendioso. A parcela de biomassa que não é utilizada nesses processos acaba servindo de adubo orgânico ou então é simplesmente queimada sem recuperação de energia. Sendo assim, se faz necessária uma técnica confiável e que permita a transformação da biomassa residual da agroindústria, incluindo a casca do arroz, para uma forma de combustível mais fácil de ser utilizada, armazenada e transportada (LORENZETT et al., 2012).

As cidades também geram, todos os dias, grandes quantidades de resíduos que podem servir como fonte de energia. Entre esses resíduos está o óleo de fritura, descartado após o uso em restaurantes e cozinhas domésticas no mundo inteiro. No Brasil, esse óleo muitas vezes é descartado de maneira inadequada, podendo causar danos ambientais graves. Uma pequena parte do óleo de fritura produzido é coletado e utilizado para produção de biodiesel, porém esse método apresenta problemas pois a reação de transesterificação normalmente empregada é

prejudicada pelos compostos gerados durante o processo de fritura e o pré-tratamento para a separação desses compostos pode ser impedor da viabilidade do método. Assim, parece relevante o desenvolvimento de uma técnica que permita a utilização direta do óleo de fritura, sem o pré-tratamento.

A pirólise é um dos processos de transformação da biomassa. Consiste basicamente na reação de quebra das moléculas pela ação do calor na ausência de oxigênio, sendo um processo relativamente simples e que pode utilizar todo tipo de biomassa, tendo como produtos básicos o carvão, o bio-óleo e o gás de síntese (BRIDGEWATER, 2011). Todos esses três produtos podem ser aproveitados, o carvão como fertilizante ou em filtros como carvão ativado, o bio-óleo como combustível ou fonte de moléculas complexas de valor agregado e o gás de síntese como combustível. Contudo, a reação de pirólise é bastante dependente da composição da matéria prima utilizada e das condições em que ocorre a reação como temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência. A utilização de micro-ondas como fonte de aquecimento para a reação de pirólise pode contribuir para uma maior eficiência energética do processo, comparada às técnicas convencionais (GRUNDAS, 2011; ADAM, 2017).

1.1 Área e limitação do tema

Com base nos conceitos de fenômenos de transporte, cinética e cálculo de reatores e química analítica, este trabalho será realizado na área de design, operação e otimização de processos químicos. Particularmente, será projetado e montado um sistema de pirólise por micro-ondas onde serão estudadas diferentes composições dos reagentes e diferentes condições de operação, com o objetivo de avaliar a influência destes fatores nos produtos finais da reação.

A presente pesquisa irá se limitar a montar um sistema de pirólise e a avaliar teórica e experimentalmente a reação de pirólise de casca de arroz combinada com óleo de fritura sob radiação de micro-ondas em diferentes combinações e condições de operação, abrangendo a obtenção, análise e discussão dos resultados visando determinar a viabilidade do aumento de escala do processo e seu possível emprego como alternativa na produção de combustíveis renováveis e substâncias químicas de valor agregado a partir de resíduos.

1.2 Justificativa

A pesquisa com objetivo de avaliar fontes alternativas de energia é relevante no contexto atual onde o suprimento de energia tem sua base nos combustíveis fósseis que trazem

consequências prejudiciais ao meio ambiente e, além disso, estão com sua disponibilidade ameaçada.

Outro aspecto relevante neste trabalho é o estudo da utilização de resíduos como fontes de energia, estratégia que é nobre no sentido de solucionar o problema da disposição desses resíduos, que por si só já se caracterizam como um problema devido aos potenciais danos ambientais do descarte inadequado. A sua utilização como matérias primas na produção de combustíveis é uma alternativa que potencialmente pode vir a agregar valor a um material que não só seria descartado sem nenhuma vantagem, como causaria danos ao meio ambiente.

O estudo das condições de operação da reação de pirólise de biomassas sob a ação de micro-ondas e sua influência na composição dos produtos finais também é importante pois não há, ainda, na literatura uma metodologia confiável e genérica para o desenvolvimento de processos pirolíticos (GUEDES et al., 2018). A complexidade das reações envolvidas e a sua forte dependência na composição da matéria prima empregada e condições de operação faz com que, para cada situação, seja necessário o estudo individual dos parâmetros, ou seja, o desenvolvimento da tecnologia ainda é, de certa forma, “empírico”. Logo, a aquisição e análise de dados em diferentes condições contribui para um aumento do conhecimento sobre o assunto.

Este trabalho, utilizando especificamente a casca de arroz e o óleo de fritura como matérias-primas para a produção de combustíveis, se caracteriza como relevante também no contexto local, pois Santa Cruz do Sul se localiza no Vale do Rio Pardo, região com diversos produtores e indústrias de beneficiamento de arroz que podem vir a utilizar e se beneficiar de uma tecnologia para a produção de combustível a partir de um resíduo disponível localmente.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivos Gerais

O objetivo principal deste estudo foi utilizar a casca de arroz misturada com óleo de fritura para a geração de bio-óleo em um sistema de pirólise aquecido por micro-ondas visando avaliar as vantagens de utilização dessas duas biomassas juntas e o potencial de aplicação das micro-ondas como fonte de aquecimento.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Montar um sistema de pirólise em leito fixo com aquecimento por micro-ondas e coleta de bio-óleo.

- Analisar o rendimento de bio-óleo variando a vazão do gás de arraste, a potência do micro-ondas, a quantidade de absorvedor de micro-ondas (carvão vegetal) e a razão casca de arroz/óleo.
- Analisar características do bio-óleo produzido na pirólise e ponderar suas potenciais aplicações.
- Avaliar o potencial de aplicação da pirólise com aquecimento por micro-ondas como alternativa para a produção de biocombustíveis.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Nesta seção serão apresentados alguns conceitos fundamentais para a compreensão da metodologia utilizada. Inicialmente será abordado o conceito de biomassa e suas transformações, bem como alguns detalhes específicos sobre as biomassas usadas neste trabalho que são a casca de arroz e o óleo de fritura. Em seguida, será abordado de maneira geral o processo de transformação termoquímica da biomassa conhecido como pirólise. Dentro da temática da pirólise, que é um processo químico com diversas etapas, haverá foco especial na parte do processo mais importante para este trabalho que é o tipo de reator e sistema de aquecimento. Por fim, serão abordados o conceito e o uso das micro-ondas como fonte de aquecimento, bem como alguns aspectos importantes quanto à segurança de sistemas que fazem uso desse tipo de radiação eletromagnética.

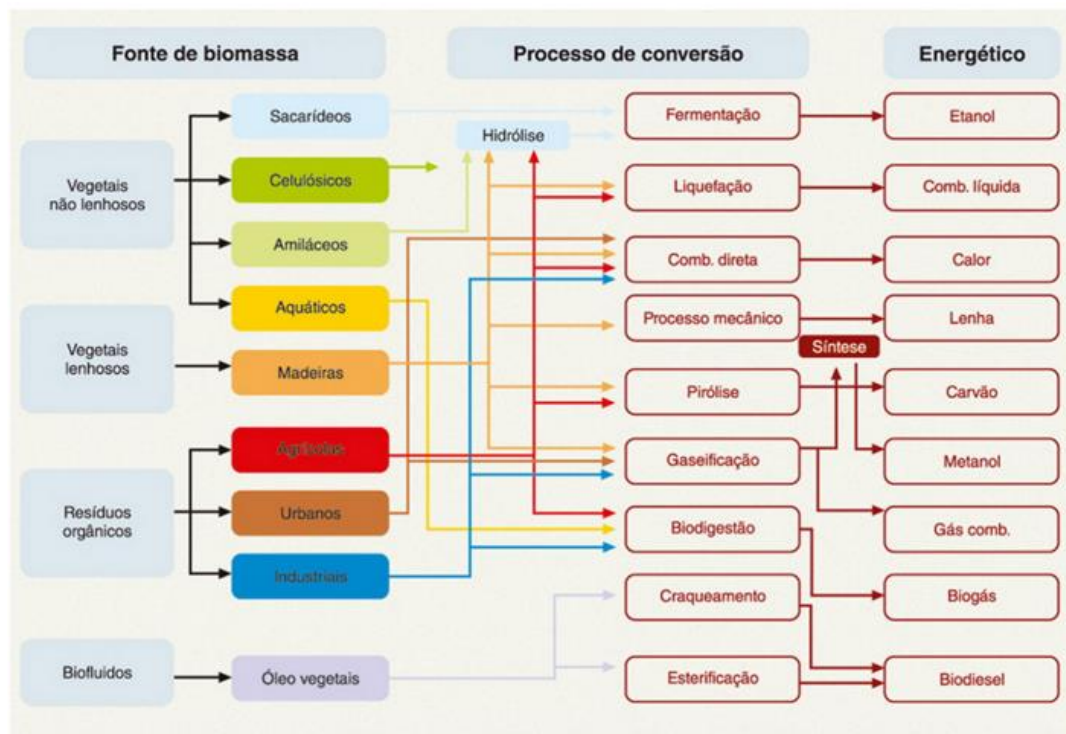
2.1 Biomassa

Biomassa é toda a matéria recente que é produzida através de mecanismos biológicos e que pode ser utilizada como fonte energia. É amplamente entendido que o uso de biomassa como combustível foi o que permitiu aos seres humanos primitivos o domínio do fogo e que este foi um fator importante para o desenvolvimento da espécie, uma vez que o calor liberado na combustão de lenha garantia aquecimento aos caçadores-coletores, permitia a cocção dos alimentos (o que facilita sua digestão) e servia de recurso para afugentar animais (MARAFFON et al., 2016).

As formas de utilização da biomassa se aperfeiçoaram muito além da combustão direta. Atualmente existem diversos processos de conversão. Na Figura 1 podemos ver um esquema que mostra os diferentes tipos de fontes de biomassa, os métodos de conversão mais comuns hoje em dia e alguns dos produtos gerados.

No contexto brasileiro a biomassa sempre se mostrou como uma fonte de energia de grande importância. De acordo com Brito (1990), até o ano de 1972 a madeira foi a principal fonte de energia primária no país, sendo então ultrapassada pelo petróleo e somente em 1978 superada pela energia hidrelétrica. Apesar de previsões daquela época sugerindo o desaparecimento dessa fonte na matriz energética nacional, ainda hoje ela se mantém representando cerca de 8% do total de energia consumida no país (BRITO, 1990; MARAFON et al., 2016).

Figura 1 – Tipos de biomassas, processos de conversão e combustíveis derivados



Fonte: Embrapa (2016). Disponível em <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/155329/1/Doc-211.pdf>. Acesso em 02/11/18.

A energia que a biomassa possui está armazenada nas suas ligações químicas e provém majoritariamente do Sol, captada pelos organismos fotossintetizantes. Essa energia pode estar armazenada diretamente nos organismos que a captaram, como é o caso das plantas, ou pode ser assimilada e armazenada em organismos que ocupam uma posição superior na cadeia alimentar, como é o caso dos animais, porém entende-se por biomassa hoje em dia principalmente a matéria de origem vegetal (NESS et al., 2007). De acordo com Goyal et al. (2008) as biomassas de origem vegetal podem ter origem em cultivos energéticos, derivados florestais ou resíduos agrícolas.

São ditos biocombustíveis de primeira geração aqueles produzidos a partir de cultivos destinados exclusivamente para este fim, como é o caso do etanol produzido a partir da cana de açúcar, ou o biodiesel produzido a partir do óleo de girassol. A lenha oriunda de desmatamento também é considerada um combustível de primeira geração. Nesse sentido, é preferível utilizar-se biomassas de segunda geração, ou seja, resíduos de outras atividades, para a produção de biocombustíveis, uma vez que essa prática evita a demanda direta sobre área agricultável que potencialmente poderia servir à produção de alimentos (GOLDENBERG et al., 2004).

Toda atividade agrícola ou agroindustrial gera algum tipo de resíduo, como, por exemplo, galhos e cascas que sobram após a colheita e beneficiamento de grãos. A produção em termos

de quantidade e tipos desses resíduos é condicionada pelo tipo de cultura considerado, bem como das técnicas de cultivo e processamento utilizadas. De maneira geral a disposição desses resíduos ainda possui poucas alternativas, sendo que normalmente os resíduos vegetais são dispostos no ambiente, envolvidos na terra para servirem como fertilizantes orgânicos, queimados a céu aberto ou então, nos casos possíveis, utilizados para alimentação animal sem muito tratamento (MIGUEL et al., 2008).

Cada localidade tem características de produção agrícola específicas. Na Tabela 1 podemos identificar as principais culturas agrícolas em termos de área plantada, quantidade produzida e valor correspondente no Estado do Rio Grande do Sul, segundo Feix et al. (2017).

Tabela 1 – Dados sobre as culturas agrícolas do RS

PRODUTOS AGRÍCOLAS	ÁREA PLANTADA (1.000ha)			PRODUÇÃO (1.000t)			VALOR DA PRODUÇÃO (R\$ milhões)		
	2016	2017	Δ%	2016	2017	Δ%	2016	2017	Δ%
Soja	5.464,1	5.528,2	1,2	16.206,3	18.575,4	14,6	19.133,9	18.804,5	-1,7
Arroz	1.088,6	1.104,5	1,5	7.493,4	8.613,5	14,9	6.756,6	7.248,0	7,3
Milho	740,5	827,7	11,8	4.729,9	6.038,7	27,7	3.020,0	2.566,5	-15,0
Fumo	185,2	190,4	2,8	325,2	417,1	28,3	2.714,5	3.822,2	40,8
Maçã	15,7	15,7	-0,1	485,5	584,5	20,4	1.951,9	1.568,4	-19,6
Trigo	779,0	717,9	-7,9	2.541,9	2.193,4	-13,7	1.732,2	1.137,9	-34,3
Batata-inglesa	18,6	19,4	4,4	426,7	485,6	13,8	783,0	277,8	-64,5
Uva	5,0	4,9	-2,1	413,6	909,7	119,9	682,3	3.139,3	360,1
Mandioca	77,6	72,9	-6,0	1.108,1	1.070,4	-3,4	350,0	651,0	86,0
Feijão	61,3	67,5	10,0	87,7	114,2	30,1	372,8	305,3	-18,1
Laranja	25,9	25,3	-2,3	400,1	390,1	-2,5	292,6	348,0	18,9
Cana-de-açúcar ...	20,2	18,8	-7,0	761,1	739,6	-2,8	54,1	77,5	43,3

Fonte: Feix et al. (2017).

De acordo com Feix et al. (2017) as culturas agrícolas principais no estado do Rio Grande do Sul são a soja, o arroz, o milho e o trigo, em termos de área de plantio e quantidade total produzida. Já na região do Vale do Rio Pardo o arroz detém a posição de cultura produzida em maior quantidade. Analisando a Tabela 1 podemos perceber que nem sempre os cultivos que detêm maior área de plantio são aqueles que têm maior quantidade produzida ou maior retorno econômico, uma vez que cada cultura vegetal tem uma produtividade e um valor de mercado diferentes. O mesmo pode ser dito com relação à geração de resíduos: o tipo e a quantidade de resíduo produzido é diferente para cada tipo de cultura, mas o que pode ser dito de maneira geral é que os resíduos de todo plantio têm o potencial de serem aproveitados de alguma forma (HARSWARDHAN et al., 2017).

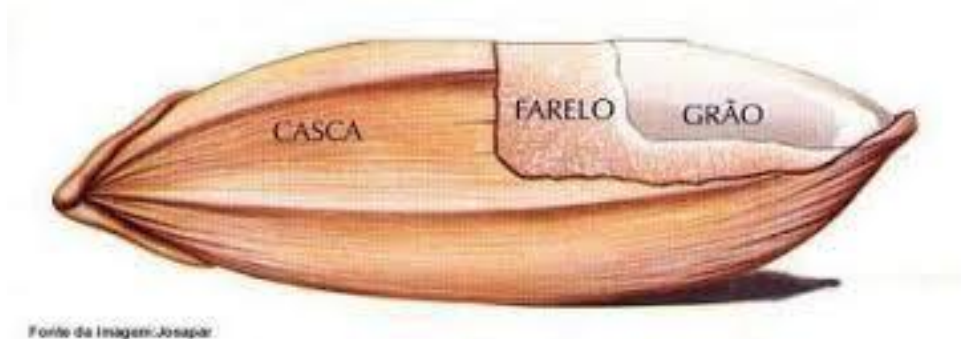
2.1.1 Casca de arroz

Denomina-se como “arroz” as plantas da família *Oryzae*, sendo a espécie mais cultivada no mundo a *Oryza sativa L.* O arroz é uma das principais fontes de carboidrato na dieta humana no mundo, sendo produzido em mais de 100 países. De acordo com a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) (2018), são produzidas no mundo atualmente mais de 700 milhões de toneladas de arroz em mais de 150 milhões de hectares, o que corresponde a praticamente 11% do total de área plantada no planeta.

A casca é uma das estruturas que compõem o grão ou semente do arroz, juntamente com a cariópisia (estrutura interna à casca). A casca do arroz é composta basicamente de celulose, hemicelulose, lignina e matéria inorgânica, principalmente sílica (FERNANDES et al., 2015).

Na Figura 2 podemos observar a estrutura de uma semente de arroz. O processo de beneficiamento desse grão visa obter a cariópisia removendo-se a casca, que é então um dos subprodutos do processamento desse cereal. Além da casca, geralmente é removida também a camada superficial da cariópisia para obter-se apenas a porção amilácea mais interna do grão, sendo que essa camada removida dá origem a um outro subproduto chamado de farelo. O grão de arroz obtido após a remoção da casca (sem remoção do farelo) também é comercializado sendo chamado de arroz integral, já o arroz polido, ou seja, que tem seu envoltório removido, é o mais comum chamado de arroz branco. Em termos de quantidade para cada tonelada de arroz produzida se produz em média 200 kg de cascas. No Rio Grande do Sul foram produzidas mais de 18 milhões de toneladas de arroz somente em 2017, o que corresponde a mais de 3,6 milhões de toneladas de cascas (SMITH et al., 2003; FEIX et al., 2017).

Figura 2 – Anatomia simplificada de um grão de arroz



Fonte: UFRGS (201-). Disponível em < http://www.ufrgs.br/alimentus1/terradearroz/grao/gr_divisao.htm>. Acesso em 01/12/18.

Segundo Lorenzetti et al. (2012) diversos destinos podem ser dados à casca do arroz, tais como a utilização como substrato de compostagem ou combustão para recuperação de energia e posterior mistura de suas cinzas na produção de concreto. Em alguns casos se promove a combustão da casca para aproveitamento da energia térmica na própria indústria de beneficiamento de arroz, já que o processo de secagem demanda grande quantidade de energia. Infelizmente nem sempre é possível a total utilização das cascas de arroz pelas indústrias. Na indústria analisada no estudo de Lorenzetti et al. (2012) observou-se que 70% do volume de cascas gerado, em torno de 9,6 toneladas por ano, era utilizado na combustão para recuperação energética na própria fábrica e 30% era disponibilizado gratuitamente para quem tivesse interesse em buscar, sendo que o destino dessa casca muitas vezes era a “queima em olarias ou a carbonização para transformação em mistura de substrato para produção de mudas vegetais. Essa casca de arroz, ainda, é coletada para ser utilizada como cama de aviário, de equinos ou suínos”. Nesse estudo não se especifica os motivos do uso apenas parcial do volume de cascas gerado para obtenção de energia, mas um dos fatores que tornam impraticável o armazenamento das cascas para uso posterior é o fato de que as cascas ocupam grandes espaços para seu armazenamento.

Quanto às suas características, segundo Abedin et al. (2014) a casca de arroz em geral possui densidade a granel de 96 a 160 kg/m³, teor de cinzas entre 22 e 29%, além de umidade na faixa de 8 a 9%. Do seu conteúdo de cinzas, cerca de 80% é sílica. O poder calorífico inferior da casca de arroz fica na faixa de 13 kJ/kg. Sua baixa densidade implica problemas de armazenamento e transporte. Para contornar esse problema, em alguns casos as cascas são comprimidas para formarem briquetes e pellets compactos de dimensões variadas, dependendo da aplicação que se deseja (FERNANDES et al., 2015). Apesar disso, seria interessante transformar a casca de arroz para uma forma combustível com maior densidade energética, como o etanol através da hidrólise enzimática e/ou ácida e posterior fermentação, ou o bio-óleo através da pirólise.

2.1.2 Óleos alimentares usados

Os óleos alimentares usados são aqueles resíduos de óleos vegetais e gorduras animais, produtos constituídos principalmente de glicerídeos de ácidos graxos, gerados todos os dias, principalmente nos processos de fritura, em cozinhas domésticas, bares, restaurantes, indústrias e estabelecimentos diversos (PREFEITURA DE SANTA CRUZ DO SUL, 2013).

Para Rosenhaim (2009), no Brasil devido à falta de conscientização da parte da população e insuficiente fiscalização da parte dos governantes e órgãos responsáveis, boa parte desses resíduos não é tratado e acaba sendo descartado no sistema de esgoto, causando problemas nos dutos de saneamento e prejudicando os processos de estações de tratamento de efluentes, ou, então, sendo descartados em outros locais ambientalmente inadequados, atingindo porções de terra ou cursos d'água, causando danos à flora e fauna tanto terrestre quanto aquática.

No Brasil o consumo per capita de óleos vegetais fica em torno de 20 litros ao ano (majoritariamente óleo de soja, 86% do total), já a quantidade que é coletada para a reciclagem desses óleos é de apenas 2,5 a 3,5% (cerca de 120 milhões de litros dos 4 bilhões consumidos anualmente) do total produzido segundo estimativas (LAGO, 2017), o que é um número muito baixo. Considerando esses aspectos, é de suma importância a divulgação para a população em geral das informações sobre formas adequadas de descarte e os problemas associados à falta de responsabilidade com o manejo desses resíduos, além da procura por alternativas viáveis de reuso desse material.

Em geral, a reciclagem dos óleos alimentares usados pode ser através de sua utilização como matéria prima para a obtenção de diversos produtos tais como biodiesel, sabão, detergente, resinas diversas, glicerina ou ração para animais. Dentre todos esses possíveis destinos, atualmente no Brasil se tem dado muita atenção à utilização dos óleos de fritura na produção de biodiesel, um combustível formado principalmente por ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos, pelo baixo preço do óleo reciclado comparado ao óleo vegetal virgem (que pode ser de soja, girassol ou outras fontes) que é a matéria prima comum para a reação de transesterificação (FRÉTY et al., 2011).

A vantagem econômica do uso do óleo de fritura residual no processo de produção de biodiesel por transesterificação traz consigo algumas desvantagens, uma vez que a constituição desse óleo inclui moléculas que afetam a reação de transesterificação como os ácidos graxos livres, água e outros produtos diversos gerados em reações químicas durante o processo de fritura (KULKARNI, 2006). Para contornar esses problemas são aplicadas operações de pré-tratamento ao óleo usado visando melhorar suas características para a reação de transesterificação, removendo sólidos suspensos e água e também esterificando os ácidos graxos livres antes da reação de transesterificação dos glicerídeos no processo chamado de síntese em dois passos (“*two step synthesis*”) (ABIDIN, 2012; NGO et al., 2011), porém essas operações de pré-tratamento aumentam os custos totais do processo de produção do biodiesel e podem ser determinantes na viabilidade do processo.

Os óleos vegetais podem ser transformados em combustíveis também através do processo de pirólise (degradação termoquímica) (MOHAMED et al., 2017). Schuab et al. (1988) estudaram a pirólise de óleo de soja aplicando um método padronizado pela ASTM, utilizado no craqueamento do petróleo, e obtiveram um bio-óleo cuja maior porção (75%) era composto de alcanos, dienos, compostos aromáticos e ácidos carboxílicos com cadeias variando de 4 a 20 carbonos, além de outros componentes insaturados. A natureza química dos ácidos graxos e glicerídeos, sendo compostos de cadeias carbônicas longas, tais como o ácido 10-octadecenóico ou o hexadecanóico, permite que, através do processo de craqueamento térmico com o auxílio de catalisadores, se obtenha produtos com característica muito semelhante àqueles derivados do petróleo e que, se processados, subsequentemente podem servir para os mesmos propósitos que estes tais como a produção de combustíveis de qualidade ou matérias primas para a indústria química (DEWANTO et al., 2017).

A utilização direta do óleo alimentar usado como matéria prima para o processo de pirólise em larga escala se depara com o problema de que muito do óleo produzido atualmente não é coletado e falta infraestrutura para estabelecer essa coleta, o que limita a escala imediata do processo. Tendo isso em mente, é possível conceber uma outra forma de processar o óleo residual que é a co-pirólise com outras fontes de carbono. Nesse contexto, Chen et al. (2014) estudaram a pirólise de óleo de fritura mesclado em diferentes frações com sabugo de milho triturado em um reator de leito fixo em batelada a 550 °C e descobriram que a mistura dessas duas matérias primas em proporções iguais resultava em um rendimento superior ao esperado teoricamente pela pirólise das duas biomassas individualmente, ou seja, havia um efeito sinérgico, de interação positiva, entre os dois componentes da mistura. Não é esclarecido por Chen et al. (2014) os motivos dessa interação, mas pelo fato de usarem um esquema de leito fixo pode ser que o óleo tenha contribuído para a propagação do calor no sistema garantindo o aquecimento mais rápido das partículas de sabugo de milho, ou então há algum tipo de interação química entre os produtos da pirólise do óleo e do sabugo de milho, mas estas hipóteses são questionáveis pelo fato de que o rendimento da mistura 2:1 de óleo:sabugo apresentou rendimento inferior ao previsto. De qualquer maneira, os resultados de Chen et al. (2014) apontam para uma possibilidade de utilização combinada do óleo de fritura com outras biomassas para obtenção de melhores produtos através da pirólise.

2.2 Pirólise

O processo de pirólise é um processo de degradação termoquímica. Consiste, basicamente, em aquecer um material na ausência de oxigênio com o objetivo de obter produtos

líquidos, sólidos e/ou gasosos. No caso da pirólise de biomassa ou resíduos baseados em carbono os produtos obtidos são o carvão (também chamado de biochar), o bio-óleo e o gás de síntese. A distribuição dessas três frações é dependente das características da matéria prima e das condições do processo (SORIAS, 2010; MOHAN et al., 2006).

A história da pirólise começou há milhares de anos com as atividades de carbonização da madeira, um tipo de processamento termoquímico, sendo o carvão considerado o primeiro material sintético produzido pela humanidade. Existem registros que mostram que no Egito antigo já se coletavam óleos pirolíticos para se embalsamar os mortos ou proteger a madeira dos cascos dos navios (GARCIA-NUNEZ et al., 2017).

No século XIX já estava bem estabelecida a tecnologia de recuperação de produtos da pirólise tais como ácido acético, metanol e acetona a partir da pirólise da madeira, sendo que essa indústria é considerada a precursora da tecnologia de refino do petróleo. O refino de derivados de biomassa foi praticamente abandonado no fim do século XIX pois, com a descoberta de grandes reservas de petróleo, este se tornou um produto amplamente disponível e barato, se estabelecendo como a principal matéria prima para produção de combustíveis líquidos. Na década de 70 houve um novo despertar no interesse sobre a pirólise de biomassa por causa da crise no petróleo na época e desde então as pesquisas sobre esse assunto se mantêm. Hoje em dia, com a crise prevista na disponibilidade de combustíveis fósseis associada às questões de danos ambientais por eles provocadas fazem com que a obtenção de combustíveis a partir de fontes renováveis como a biomassa se torne cada vez mais um tópico de interesse para a ciência (GARCIA-NUNEZ et al., 2017).

Considerando que a biomassa vegetal é uma complexa mistura de hemicelulose, celulose, lignina e outros compostos orgânicos e que todos esses componentes se degradam em temperaturas, mecanismos e velocidades diferentes, além do fato de que as reações ocorrem em múltiplas fases e são espacialmente heterogêneas, tudo isso conduz a que o processo de pirólise, do ponto de vista químico, seja muito complexo para ser caracterizado por parâmetros cinéticos simples (WHITE et al., 2011). Apesar disso, pode-se dizer que o processo de pirólise envolve simultaneamente reações de desidratação, despolimerização, repolimerização, fragmentação, rearranjo e condensação (DICKERSON et al., 2013).

Mesmo sendo um processo quimicamente complexo, estudos de degradação de diferentes biomassas visam identificar a influência das principais variáveis sobre o processo para identificar formas de favorecer a formação de determinados produtos. Algumas dessas variáveis, conforme elucidadas por (BRIDGEWATER, 1999) são: a temperatura de reação, a taxa de aquecimento e o tempo de residência dos vapores no meio reacional. A temperatura e a

taxa de aquecimento da biomassa são fortemente influenciadas pela configuração do reator, o tipo de troca térmica que ocorre (condução, convecção ou radiação) e a preparação da biomassa (redução da granulometria, secagem, separação de impurezas). Temperaturas em torno de 500 °C com taxas de aquecimento de 1 a 5 s e tempos de residência também nessa faixa, envolvendo normalmente biomassa de granulometria de 0,2 a 2 mm de diâmetro são as condições que mais favorecem a obtenção de fração condensável.

De acordo com as condições de reação e o rendimento dos produtos, os diferentes modos de operação do processo de degradação termoquímica são classificados em gasificação, pirólise rápida, intermediária, e lenta, esta última sendo ainda dividida em carbonização e torrefação (GRUNDAS, 2011; BRIDGEWATER, 2011):

Gasificação: presença parcial de oxigênio, atingindo temperaturas na faixa de 750 a 900 °C, obtendo 5% de líquidos, 10% de char e 85% gás.

Pirólise rápida: ausência de oxigênio e temperaturas em torno de 500 °C com tempos de residência curtos de até 10 s, obtendo produtos de até 75% líquidos, e frações equilibradas de sólidos e gases não condensáveis. Alguns autores se referem à pirólise rápida como aquela onde os tempos de reação estão entre 2 e 10 segundos e chamam de pirólise *flash* aquela onde os tempos de residência são inferiores a 2 segundos.

Pirólise intermediária: ausência de oxigênio e temperaturas em torno de 500 °C, com tempos de residência dos vapores no meio reacional em torno de 10 a 30 s obtendo até 50% de rendimentos em líquidos, 25% sólidos e 25% gás.

Carbonização (lenta): temperaturas em torno de 400 °C, com tempo de residência muito longos na ordem de dias e rendimentos de líquidos na faixa de 30%, 35% de char e 35% de gás.

Torrefação (lenta): temperatura na ordem de 290 °C com tempo de residência na faixa de 10 a 60 minutos, sem recuperação de líquidos e obtenção de sólidos 80% e gás 20%.

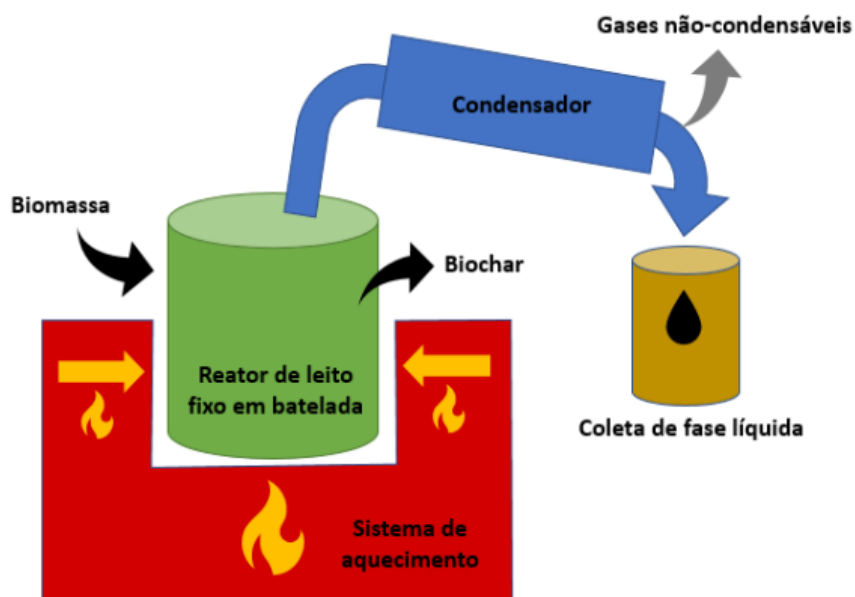
Os processos citados por Bridgewater (2011) são normalmente conduzidos à pressão ambiente, porém alguns processos que utilizam pressões elevadas estão recebendo atenção atualmente, sendo eles a liquefação e a solvólise por fluidos supercríticos. Estes dois processos apresentam resultados promissores no que se refere à qualidade dos produtos, porém os parâmetros de operação requeridos implicam em custos que, atualmente, ainda não permitem que essas tecnologias atinjam a viabilidade econômica necessária para a escala comercial.

Um sistema típico de pirólise para obtenção de líquidos é composto de três partes principais: um **sistema de aquecimento**, responsável por fornecer a energia térmica necessária para a reação; um **reator**, que é o local onde a reação acontece e que deve ter um sistema de alimentação de biomassa, que pode receber matéria prima e dispensar produtos de forma

contínua ou em bateladas; e um sistema de **condensação**, coleta e separação dos produtos. No caso dos processos com objetivo de coletar a fase líquida, a complexidade na escolha e operação desses sistemas é maior, pois as condições de aquecimento e coleta dos vapores deve ser muito bem controlada a fim de garantir que as substâncias volatilizadas não permaneçam mais do que o necessário no meio reacional em alta temperatura, como é o caso da pirólise rápida.

A Figura 3 apresenta uma ilustração dos diferentes componentes de um sistema pirolítico, que se assemelha muito a um sistema de destilação simples.

Figura 3 - Esquema simplificado de um sistema de pirólise



Fonte: Autor (2018).

2.2.1 Reator e sistema de aquecimento

Diversos tipos de reatores e sistemas de aquecimento foram, ao longo dos anos de pesquisa sobre pirólise, propostos para se atingir as condições de aquecimento rápido, temperatura moderada e tempo de residência curto para os vapores no meio reacional. De acordo com Bridgewater (1999), os métodos de transferência de calor por condução e convecção foram os métodos gerais de maior capacidade produtiva na época e anda são hoje. Sistemas baseados nesses métodos existem atualmente em escala piloto e comercial ao redor do mundo (BRIDGEWATER, 2011).

Nos métodos por condução, nos chamados reatores ablativos ou de contato, a biomassa é posta em contato sobre uma superfície quente em uma variedade de esquemas construtivos ou então é misturada com um portador de calor, em geral areia aquecida. Já, nos métodos por

convecção, principalmente em reatores de leito fluidizado, onde um gás pré-aquecido é forçado contra a biomassa, a transferência de calor se dá do gás para as partículas (GARCIA-NUNEZ et al., 2017).

As transferências de calor que se baseiam em condução e convecção enfrentam algumas limitações. A condução primeiramente porque requer partes móveis que movimentem a biomassa em alta temperatura, como é o caso dos reatores do tipo *Auger-screw* que consiste em um tubo com um parafuso de Arquimedes que movimenta a biomassa contra as paredes quentes do tubo. É um fato de engenharia mecânica que a existência de partes móveis em altas temperaturas requer materiais mais resistentes e manutenções mais frequentes.

Ainda nos processos baseados em condução, transferência de calor para as partículas de biomassa é limitada pela baixa condutividade desta, da ordem de $0,1 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ (MASON et al., 2016). Já nos sistemas que se baseiam na convecção, como é o caso dos reatores de leito fluidizado, onde gás quente é utilizado no sentido ascendente em um leito de biomassa, é dispensada a necessidade de partes móveis na zona de alta temperatura, a transferência de calor é mais rápida do que por contato devido à maior área superficial disponível para a troca térmica e o potencial para aumento de escala é conseqüentemente maior, porém a necessidade de se aquecer uma grande massa de ar para somente então poder transferir calor para o material de interesse faz com que o processo todo tenha sua eficiência energética reduzida.

A alternativa para contornar esses problemas é utilizar um método que dispense movimentação de peças em zonas de altas temperaturas e que aqueça a biomassa diretamente, sem a necessidade de um agente de transferência de calor físico como uma superfície sólida ou um gás. As alternativas que estão recebendo atenção da comunidade científica são o aquecimento por radiação solar e o aquecimento por micro-ondas. Contudo, o uso de luz solar é sujeito às condições variáveis do tempo e, portanto, pode não ser praticável em certas regiões, além de que a radiação na frequência do infravermelho e do visível, onde a radiação solar é mais intensa na superfície terrestre, tem impedimentos de transferência de calor do mesmo gênero da condução e da convecção, pelo fato de que aquece a superfície da biomassa requerendo grande redução da granulometria da matéria prima para aumentar a eficiência (ANTAL et al., 1983). Em contrapartida, a radiação de micro-ondas tem capacidade de penetração na biomassa o que pode permitir um aquecimento mais uniforme desta (GRUNDAS, 2011).

2.2.2 Produtos da pirólise

Todos os produtos obtidos a partir da tecnologia de pirólise podem ser aproveitados diretamente ou, através de diversos processos de conversão, obter-se outros produtos secundários (HAWASH et al., 2017). O carvão pode ser utilizado como combustível ou aditivo agrícola, apresentando excelentes características nessa aplicação. Já o gás, além da opção de servir como combustível, pode ser utilizado como matéria prima para a produção de produtos de interesse, como a polimerização para obtenção de hidrocarbonetos através da síntese de Fischer-Tropsch (SORIAS, 2010).

A fase líquida oriunda da pirólise é conhecida como bio-óleo, óleo de pirólise, óleo de madeira, extrato pirolenhoso, entre outros nomes (YANG, et al., 2015). É o conjunto de substâncias condensáveis obtidas da quebra das moléculas complexas da matéria prima. No caso do bio-óleo de biomassa lignocelulósica, este em geral caracteriza-se como um líquido de coloração escura, viscoso, polar e altamente oxigenado, contendo centenas de compostos químicos com grupos funcionais variados, incluindo ácidos orgânicos, álcoois, aldeídos, aromáticos, cetonas, fenóis e água.

O bio-óleo tem o potencial de ser usado como substituto do petróleo como fonte de moléculas orgânicas. Seu uso direto como combustível não é indicado, devido ao seu conteúdo de água e compostos oxigenados que levam a um baixo potencial calorífico, em torno de 40% daquele encontrado para o diesel. A alternativa é passar o bio-óleo por um processo de refino para separar suas diferentes frações, de maneira muito semelhante ao petróleo (GUEDES et al., 2018).

O bio-óleo em geral possui algumas propriedades não desejáveis para a aplicação direta como combustível tais como alto potencial de corrosão e acidez, então seu tratamento subsequente é importante (BRIDGEWATER, 1999). Além disso, devido ao fato de que seus componentes não se encontram em equilíbrio termodinâmico o bio-óleo modifica sua composição química quando armazenado por períodos relativamente curtos de tempo, como semanas ou meses (YANG, et al., 2015).

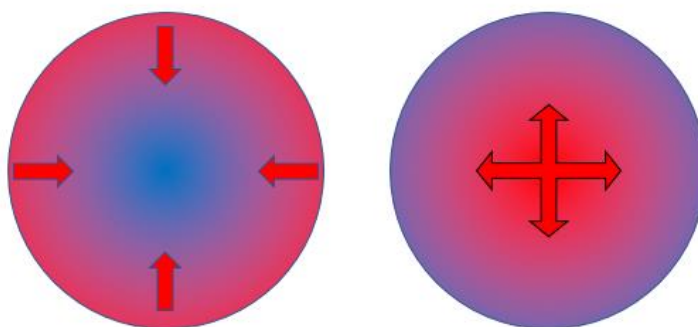
2.3 Micro-ondas

As micro-ondas são utilizadas para comunicação desde o início do século XX até hoje, mas desde que Percy Spencer descobriu acidentalmente a possibilidade de aquecer alimentos com elas na década de 1940, a pesquisa sobre esse tipo de aplicação dessa radiação continuou inabalável. O uso de micro-ondas para aquecimento já está bem estabelecido na sociedade,

sendo amplamente utilizado em processos domésticos e industriais. No entanto, existe potencial para esta tecnologia ser introduzida e aplicada a muitos outros processos porque oferece vantagens únicas não alcançadas com o aquecimento convencional como o aquecimento do material de dentro para fora, de maneira seletiva e rápida. Nesse sentido, a tecnologia de micro-ondas está sendo explorada como um método para ajudar também na gestão de resíduos e outros problemas relacionados ao meio ambiente, desde recuperação de solos contaminados até tratamento de produtos de mineração (GRUNDAS, 2011; JONES, et al., 2002).

A Figura 4 ilustra a principal diferença do aquecimento de partículas por micro-ondas comparado com métodos convencionais de condução e/ou convecção. As zonas vermelhas representam porções do material que estão a uma temperatura mais elevada. Quando se utiliza métodos de aquecimento convencionais, o calor é forçado a se propagar da superfície dos materiais para seu interior, e frequentemente isso não acontece de forma uniforme pois onde houver um canto ou protuberância a temperatura ali será maior que no centro do corpo do material. No caso das micro-ondas, idealmente o aquecimento acontece de forma volumétrica, ou seja, todo o material, em suas porções infinitesimais, é aquecido ao mesmo tempo devido a capacidade de penetração das micro-ondas, gerando assim maior uniformidade na distribuição da energia térmica no seu interior, o que para processos envolvendo reações químicas é uma vantagem excepcional (GRUNDAS, 2011).

Figura 4 - Diferença básica entre o aquecimento convencional e por micro-ondas



Fonte: Adaptado de Dos Santos Antunes (2017).

As micro-ondas são um tipo de radiação eletromagnética que estão localizadas no espectro eletromagnético entre a radiação infravermelho e as ondas de rádio. Assim como toda onda eletromagnética, a radiação de micro-ondas consiste de componentes de campo magnético e campo elétrico perpendiculares entre si. De forma mais específica, são definidas como aquelas

ondas eletromagnéticas com comprimento entre 1 m e 0,001 m, o que corresponde a frequências entre 0,3 e 300 GHz, respectivamente. Dentro dessa faixa de frequências existem valores que são utilizados para telefonia celular, radares e comunicações via satélite. Para evitar interferências com outras aplicações, no aquecimento doméstico em geral se utiliza a frequência de 2,45 +/- 0,05 GHz, embora haja sistemas que operem em outros valores, como 0,915 GHz (GRUNDAS, 2011; MENÉNDEZ et al., 2010).

Com relação à interação com a radiação de micro-ondas, é possível classificar os materiais qualitativamente em três grupos: transparentes, refletores e absorvedores. Os materiais que absorvem as micro-ondas são ditos dielétricos, e por isso o aquecimento por micro-ondas também é chamado de aquecimento dielétrico. O aquecimento por micro-ondas se dá principalmente por dois mecanismos: em fluidos, se dá pela agitação provocada nas moléculas polares pelo campo magnético variável em alta frequência (2,45 milhões de inversões por segundo), essa agitação promovendo fricção entre as moléculas e essa energia se dissipando na forma de calor. O aquecimento da água se dá por esse mecanismo. Já nos sólidos, os elétrons que estão livres em certas regiões de alguns materiais, tais como materiais carbonáceos, são induzidos a se mover e dissipam energia pelo fenômeno chamado de Polarização Maxwell-Wagner (MENÉNDEZ et al., 2010).

A capacidade de um material ser aquecido na presença de um campo de micro-ondas é definida pela sua tangente de perda dielétrica (*dielectric loss tangent*), visualizada na Equação (1):

$$\tan \delta = \varepsilon'' / \varepsilon' \quad (1)$$

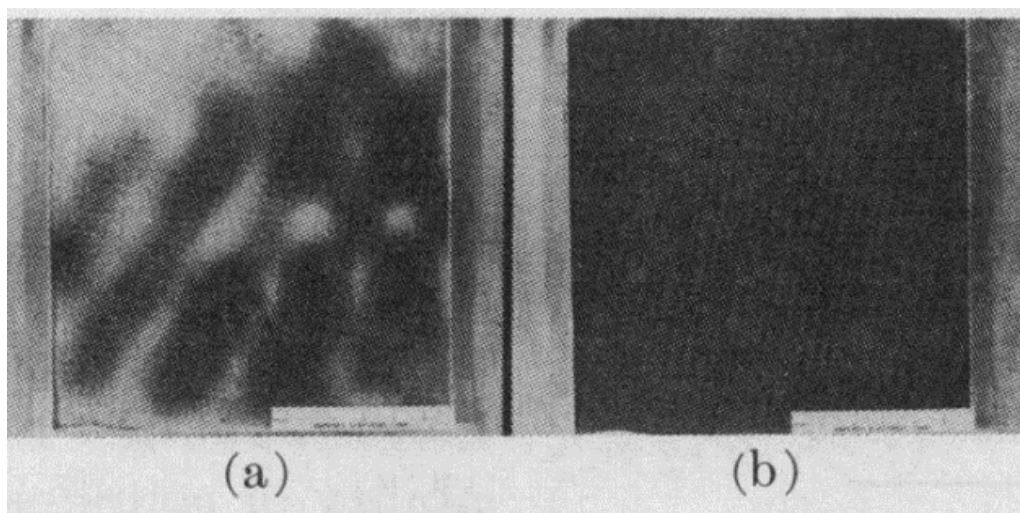
A tangente de perda dielétrica é composta de dois parâmetros: a constante dielétrica (ou permissividade real), ε' , e o fator de perda dielétrica (ou permissividade imaginária), ε'' . A constante dielétrica (ε') determina quanto da energia incidente é refletida e quanto consegue penetrar no material, enquanto o fator de perda dielétrica (ε'') quantifica a dissipação de energia elétrica em forma de calor dentro do material. Para um acoplamento ótimo de energia de micro-ondas, um valor moderado de ε' deve ser combinado com altos valores de ε'' (e altos valores de $\tan \delta$) para que assim as micro-ondas consigam penetrar razoavelmente no material e ao mesmo tempo sejam absorvidas no seu interior. O carvão vegetal tem capacidade de absorção de micro-ondas superior à da água pois seu valor de $\tan \delta$ chega até a 0,29, enquanto que o valor para a água é de 0,118 (MENÉNDEZ et al., 2010).

Enquanto alguns materiais não possuem um fator de perda (ϵ'') suficientemente elevado para permitir aquecimento dielétrico (transparente para micro-ondas), outros materiais tais como a maioria dos materiais de carbono são excelentes absorvedores de micro-ondas. Contudo, valores muito elevados de ϵ'' podem fazer que em objetos muito grandes a energia de micro-ondas seja absorvida logo nas primeiras camadas de material, dificultando o aquecimento das porções mais profundas.

Os materiais metálicos se comportam em geral como refletores de micro-ondas, mas o fenômeno de reflexão requer algumas considerações importantes. Como os metais possuem muitos elétrons que podem se movimentar de maneira relativamente livre (a razão deles serem excelentes condutores elétricos) a radiação de micro-ondas penetra muito pouco nos materiais metálicos, sendo que as ondas são absorvidas nos primeiros micrômetros (10^{-6} m) de sua superfície, o que faz com que os elétrons aí ganhem muita energia cinética e passem a emitir radiação, o que essencialmente pode ser caracterizado, do ponto de vista macroscópico, como um fenômeno de reflexão. Por esses motivos é importante considerar o formato dos objetos metálicos que irão ser submetidos à radiação de micro-ondas, evitando pontas e regiões que possam facilitar a ocorrência de arcos, para que estes não possam danificar os materiais do sistema (GRUNDAS, 2011).

Um outro aspecto importante em sistemas envolvendo micro-ondas é a distribuição espacial das ondas e formação de ondas estacionárias. Qualquer onda, quando submetida a propagação em alguma cavidade está sujeita à fenômenos de ressonância e interferência devido a reflexões de suas ondas na cavidade e a conseqüente formação de ondas estacionárias. O que os projetistas de aparelhos domésticos fazem para contornar isso é girar o alimento para uniformizar o aquecimento. Uma outra alternativa, utilizar um pequeno agitador metálico, semelhante a um ventilador, porém com pás de metal para refletir as micro-ondas, próximo à saída da radiação, que faz com que as ondas sejam espalhadas em muitas direções evitando assim pontos de ressonância fixos na cavidade. Na Figura 5 podemos visualizar os padrões obtidos por Hauck (1970) sem e com um dispositivo de espalhamento das ondas.

Figura 5 - Diferença da distribuição das ondas em uma cavidade sem e com agitador



Fonte: Hauck (1970).

O controle da temperatura do material que está sendo aquecido em um processo pirolítico é essencial, mas quando utiliza-se micro-ondas como a fonte de aquecimento essa tarefa se torna desafiadora. Um dos instrumentos mais comuns para medir a temperatura é o termômetro termopar, que se baseia na diferença de potencial elétrico gerada em dois metais diferentes quando submetidos a uma mudança de temperatura. Uma outra alternativa é a utilização de um termômetro de fibra ótica inserido no meio reacional, que possui uma medição mais rápida e precisa, mas que tem custo maior. A utilização de um pirômetro ótico pode ser interessante também, já que o método dispensa contato, porém tem a desvantagem de requerer uma janela transparente que permita visualizar a amostra e também o fato de obter apenas a temperatura de superfície do material (DOS SANTOS ANTUNES, 2017).

2.3.1 Considerações de segurança em sistemas de micro-ondas

As micro-ondas são um tipo de radiação não ionizante, ou seja, não possuem energia suficiente para remover elétrons dos átomos e assim formar os chamados radicais livres, que causam reações químicas adversas nas células dos organismos e que podem causar câncer. Apesar de não apresentar tal tipo de risco, exposição excessiva às micro-ondas pode causar danos à saúde humana devido a diversos fenômenos, tais como os efeitos térmicos (queimaduras). Sendo assim, é importante que sejam considerados alguns aspectos de segurança ao projetar e modificar sistemas de micro-ondas (KITCHEN, 2001).

Para caracterizar os riscos associados à sistemas de micro-ondas pode-se dividir seus efeitos em dois grupos: diretos e indiretos. Os efeitos ditos diretos, de acordo com Kitchen (2001), são aqueles provocados de maneira direta pelo sistema tais como o aquecimento provocado pela absorção de micro-ondas pela água presente no corpo ou então choques elétricos ou queimaduras devido ao contato com partes eletrizadas ou aquecidas do sistema. Já os efeitos indiretos são aqueles causados em objetos ou substâncias do ambiente e que podem afetar as pessoas, como por exemplo danos em equipamentos eletrônicos como marca-passos, celulares e relógios ou então efeitos térmicos ou elétricos em objetos metálicos como anéis ou pulseiras. Além disso, a geração de faíscas por objetos metálicos expostos de forma inadequada às micro-ondas pode causar ignição de substâncias inflamáveis (ICNIRP, 1998).

A fim de evitar riscos, alguns cuidados devem ser tomados ao projetar e operar sistemas de micro-ondas. No que se refere à choques elétricos é importante conhecer as características dos componentes eletrônicos envolvidos no sistema e garantir que estes não sejam danificados por contato inadequado e estejam com suas partes eletrizadas devidamente isoladas e protegidas. Já com relação às micro-ondas propriamente ditas, é importante considerar as condições de propagação desse tipo de radiação para garantir que ela se mantenha contida dentro da cavidade de ressonância. No caso de um forno de micro-ondas doméstico, a cavidade é feita de um material condutor, geralmente metal, que contém as micro-ondas no seu interior. A contenção será eficiente desde que as aberturas na sua superfície sejam significativamente menores do que o comprimento de onda da radiação eletromagnética que se quer bloquear (CHAPMAN, et al., 2015).

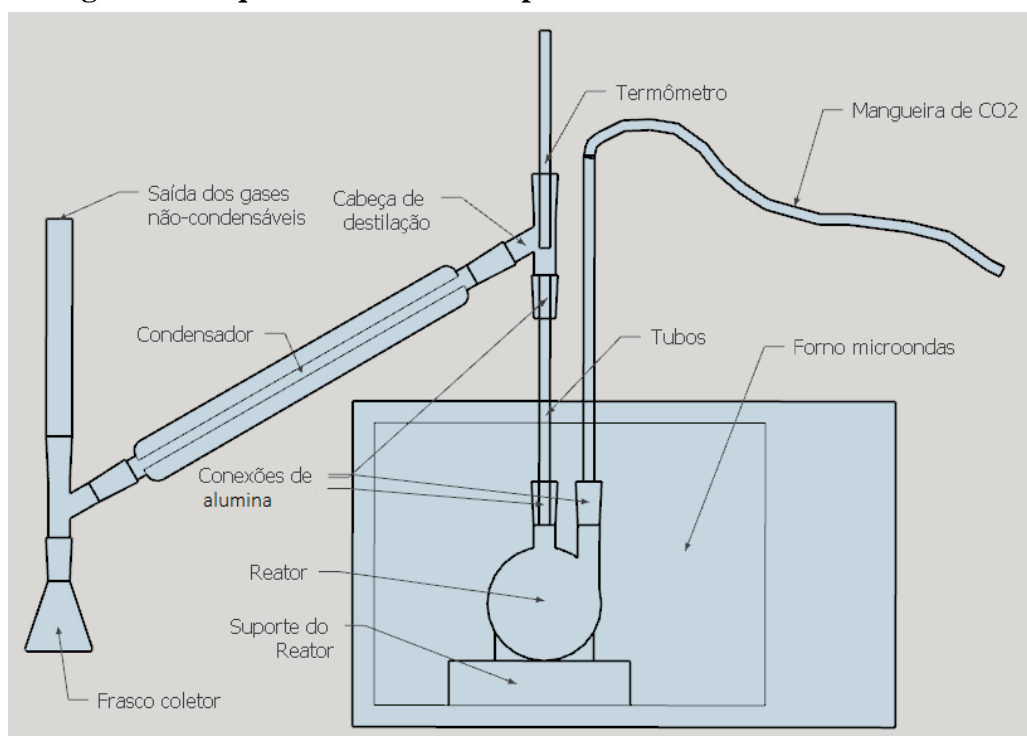
3 METODOLOGIA

Nesta seção serão detalhadas as metodologias empregadas nas diferentes etapas do trabalho. Inicialmente tratar-se-á sobre a montagem do sistema, desde a aquisição dos materiais até a execução da montagem propriamente dita. Em seguida, serão abordadas as matérias primas desde sua obtenção, preparo e caracterização para os ensaios. Logo, será abordada a metodologia de design dos experimentos e realização dos ensaios de pirólise. Por fim, abordar-se-á os métodos de análise dos produtos da pirólise.

3.1 Montagem do sistema de pirólise

O primeiro passo para a realização deste trabalho foi o projeto e montagem do sistema de pirólise. Para isso foi feita uma revisão na literatura e identificou-se que era possível montar um sistema relativamente simples e barato, utilizando como fonte de aquecimento um microondas doméstico de potência relativamente baixa, na faixa de 700 W, combinado com algumas vidrarias de laboratório disponíveis na Universidade. Com base em sistemas similares de diferentes autores (LAM, et al., 2017; JANURI, et al., 2015; SALEMA, et al., 2011; ZHANG, et al., 2017) e considerações sobre os recursos disponíveis foi concebido o esquema ilustrado na Figura 6 a seguir.

Figura 6 - Esquema do sistema de pirólise montado neste estudo



Fonte: Autor (2018).

3.1.1 Etapas da montagem

A montagem do sistema de pirólise utilizado pode ser dividida em uma série de etapas: determinação da posição do reator dentro do forno através do mapeamento da distribuição das micro-ondas dentro dele; perfuração do forno; confecção das conexões e montagem dos sistemas acessórios.

3.1.1.1 Determinação da distribuição das micro-ondas no forno

Foi adquirido um forno de micro-ondas de potência média, marca Midea modelo MTAS22 de 700 W para servir de fonte de aquecimento. Este forno necessitava ser modificado com perfurações na sua parte superior para permitir a passagem das conexões de vidro responsáveis pela entrada do gás de arraste, do termômetro e da saída dos vapores pirolíticos. A fim de determinar a melhor posição para o reator dentro do micro-ondas, considerando a distribuição heterogênea dessas ondas dentro da cavidade, procedeu-se inicialmente ao mapeamento da distribuição energética dentro do forno.

Considerando que as micro-ondas se distribuem de forma heterogênea no interior do forno devido aos fenômenos de reflexão e ressonância, é preciso levar em conta essa distribuição na hora de determinar a posição do reator dentro da cavidade, tendo em vista que este se manterá fixo e, se mal posicionado, pode ficar localizado numa região de baixa densidade energética e não aquecer de maneira eficiente.

Sistemas de detecção da distribuição espacial de micro-ondas são complexos e caros (ZHAO, et al., 2008). Para este trabalho, se fez necessário encontrar um material que permitisse a visualização das regiões de maior aquecimento dentro da cavidade de micro-ondas e que fosse barato. Poucos trabalhos existem tratando sobre materiais utilizados para a visualização da distribuição energética dentro de cavidades de micro-ondas (LINCOLN, 2019). Alguns dos materiais utilizados são a sílica gel (HAUCK, 1970), que seca nas posições mais aquecidas, e alimentos como o chocolate (STEYN-ROSS, et al., 1990), que mudam de forma onde há maior aquecimento.

A fim de determinar as regiões de maior aquecimento dentro do forno de micro-ondas, foi concebido um método utilizando uma camada de papel termossensível umedecido, conforme proposto por (KHARKOVSKY, et al., 2003), que muda de cor quando atinge uma certa temperatura, sobre uma folha de papelão, que é um absorvedor de micro-ondas razoável.

O tipo de papel termossensível utilizado foi do tipo utilizado em notas fiscais, adquirido em uma papelaria da cidade de Santa Cruz do Sul.

Para garantir a aderência uniforme do papel termossensível à superfície do papelão, bem como para melhor absorver as micro-ondas, umedeceu-se levemente ambos com água utilizando um borrifador. A apresentação do arranjo utilizado pode ser visto na Figura 7. O teste com papel termossensível foi repetido cinco vezes para confirmação da observação.

Figura 7 - Papel termossensível umedecido sobre retângulo de papelão



Fonte: Autor (2019).

Além da utilização do papel termossensível, a determinação da posição de maior aquecimento foi confirmada utilizando uma câmera de infravermelho da marca FLIR® modelo FlirOne disponibilizada pela Universidade, juntamente com uma folha de papelão. A Figura 8 mostra a câmera que foi utilizada. Esta câmera possui um conector que pode ser introduzido em um smartphone e, mediante a instalação de um software específico disponibilizado pela fabricante da câmera, pode-se realizar fotografias que mostram o perfil térmico de objetos e equipamentos na faixa de -20 °C até 400 °C.

Figura 8 - Câmera FlirOne acoplada em smartphone



Fonte: Site da Flir Systems. Disponível em <www.flir.com/flirone/>. Acessado em 25/05/19.

3.1.1.2 Perfuração do forno

Este equipamento foi perfurado na sua parte superior, após a retirada da proteção externa, com três furos: dois de diâmetro 1,2 cm para receber os tubos de vidro 1 cm de diâmetro e um furo com diâmetro de 2,7 cm, suficiente para o tubo conector entre o reator e a cabeça de destilação. Estes furos foram feitos de forma a estarem dispostos nas posições certas para as saídas do reator (balão de fundo redondo de 250 ml).

Após a definição da melhor posição para o reator dentro do forno, foi feita então a definição da posição dos furos. A definição da distância entre os furos foi determinada em função das distâncias entre as saídas do reator, conforme pode ser visto na Figura 9 a seguir.

Figura 9 - Uso do reator para definir as distâncias entre os furos na cavidade



Fonte: Autor (2019).

Após a definição da posição dos furos utilizou-se uma furadeira disponível no laboratório para perfurar a carcaça do forno. Após a perfuração foi utilizada uma lixa para atenuar as boras dos furos.

3.1.1.3 Confeção das conexões e montagem

O reator utilizado foi um balão de 250 ml de três saídas do tipo 29/42 mm. Uma das saídas, utilizada para conduzir os vapores pirolíticos para o sistema de condensação, foi conectada em um tubo adaptador redutor de diâmetros macho 29/42 mm e fêmea 24/40 mm, este último conectado a uma cabeça de destilação.

Em uma das outras saídas do reator precisava ser conectado o tubo de vidro de 1 cm de diâmetro responsável pela introdução do gás de arraste. Não foi encontrado na universidade um adaptador com essas características, havendo assim a necessidade de se confeccionar um conector que fosse de material inerte às micro-ondas. O material escolhido foi o bloco refratário a base de alumina, que é um material que resiste bem a variações de temperatura e apresentou pouca interação com as micro-ondas em um teste preliminar, além de ser um material fácil de moldar.

O bloco refratário foi inicialmente cortado com uma furadeira utilizando uma serra copo de diâmetro maior que o diâmetro da saída do balão. Após o corte do cilindro preliminar, este foi moldado desgastando-o sobre uma superfície abrasiva manualmente até atingir as dimensões precisas. Além disso, após a finalização do desgaste foi utilizado fita de teflon para garantir melhor vedação no contato entre o bloco e o vidro. Na figura 10 é possível ver a conexão confeccionada.

Com relação à terceira saída do reator, esta foi tampada utilizando uma tampa também feita de bloco refratário, confeccionada cortando-se um paralelepípedo e moldando-o em um cilindro no diâmetro da saída do reator, de maneira análoga à confeção das conexões citadas anteriormente.

Figura 10 - Conexões feitas com tijolo refratário

(A) Conexão encaixada na saída do balão para verificar necessidade de maior desgaste

(B) Conexão pronta dentro do micro-ondas

Fonte: Autor (2019)

Após a confecção das conexões e da tampa procedeu-se a confecção da base do reator, que é a estrutura responsável por sustentar o reator na sua posição dentro do forno. Para essa finalidade foi utilizado um pedaço de bloco refratário que sobrou da confecção das conexões. Este paralelepípedo foi moldado de forma côncava para que a superfície curva do fundo do balão ficasse bem apoiada. Além disso, a parte inferior do suporte precisou ser moldada também para compensar o formato do fundo do forno micro-ondas que não possui forma homogênea. A Figura 11 mostra o suporte colocado em sua posição essa que utiliza como referência linhas traçadas no piso do forno para garantir que o reator esteja sempre na mesma posição durante os ensaios.

Figura 11 - Suporte do reator dentro do forno

Fonte: Autor (2019).

Foi montado também um sistema para exaustão dos gases não condensáveis gerados na reação. Esse sistema foi feito utilizando-se uma garrafa pet de 600 mL cortada e um tubo que direcionava os gases para a parte externa do laboratório. A vedação das conexões neste sistema foi feita utilizando fita adesiva. A escolha desses materiais se baseou no custo e na disponibilidade deles, além de que são materiais relativamente inertes aos produtos da reação e, como a temperatura dos gases após a condensação não seria alta, não haveria risco de danos térmicos.

O sistema de confinamento e exaustão dos gases não-condensáveis pode ser visto na Figura 12 a seguir.

Figura 12 - Sistema de confinamento e exaustão dos gases



Fonte: Autor (2019).

Para injetar o gás de arraste (CO_2) foi utilizado um cilindro de 4 kg com manômetro e medidor de vazão disponível no laboratório 5114. Para medir a vazão foi necessária a utilização de dois rotômetros diferentes, devido ao fato de que não se conseguiu um rotômetro que tivesse

faixa de leitura que englobasse ambas as vazões previstas para os experimentos. Foram utilizados então um rotâmetro com capacidade de leitura de 0 L/min até 1,8 L/min para medir a vazão de 1 L/min e um segundo rotâmetro com capacidade de leitura entre 3,5 L/min até 20 L/min para a leitura da vazão de 4 L/min. Os rotâmetros utilizados podem ser vistos na Figura 13.

Figura 13 - Rotômetros utilizados



Fonte: Autor (2019).

3.2 Preparo e caracterização das matérias primas

A pirólise convencional de combinações de diferentes biomassas (também chamada de co-pirólise) vem sendo estudada já há bastante tempo (HASSANAB, et al., 2016). Mais recentemente, a co-pirólise assistida por micro-ondas também está sendo avaliada, com diversos exemplos de aplicação, podendo-se citar microalgas combinadas com escória sobrenadante de estações de tratamento de esgoto (ZHOU, et al., 2017), lignina combinada com polietileno (FAN, et al., 2017) e lodo de esgoto com palha de arroz (CHANG, et al., 2015). Não foram encontrados nas bases de dados pesquisadas exemplos de utilização de casca de arroz combinada com óleo de soja em sistemas de pirólise assistida por micro-ondas. Por isso, considerando o caráter promissor da co-pirólise assistida por micro-ondas e também das biomassas casca de arroz e óleo de fritura, essas matérias primas foram escolhidas como objeto de estudo neste trabalho.

As matérias-primas utilizadas para o processo de pirólise foram a casca de arroz, coletada de um depósito a céu aberto localizado no interior de Rio Pardo; óleo de soja, comprado em um mercado de Rio Pardo; e carvão vegetal, do tipo utilizado para churrasco, comprado em um mercado de Santa Cruz do Sul. Os sólidos (casca de arroz e carvão vegetal) tiveram sua granulometria reduzida através da moagem em moinho de facas. Todos os materiais foram analisados a fim de quantificar seu teor de umidade e poder calorífico. Os procedimentos com cada material estão detalhados nas seções a seguir.

3.2.1 Casca de arroz

Os procedimentos realizados com as cascas de arroz foram a moagem, análise granulométrica, análise de umidade e análise de poder calorífico.

A moagem de cerca de 1,5 kg de cascas de arroz foi conduzida em um moinho de facas do tipo Wiley presente no laboratório 5114 da UNISC. O moinho de facas utilizado pode ser visto na Figura 14. Após a moagem, foram separadas 150 g para análise da distribuição granulométrica de acordo com a norma CEMP 081 adaptada (ABIFA, 2003), utilizando peneiras de 20, 28, 35, 48, 65 e 100 mesh em uma base com agitação de 8 Hz durante 30 minutos.

Figura 14 - Moinho de facas do tipo Wiley utilizado



Fonte: Autor (2019).

Para a determinação do teor de umidade presente na casca de arroz utilizou-se o método gravimétrico que é de execução simples. Para tanto, após a moagem, foram separadas e pesadas três amostras de aproximadamente 3 g cada para o processo de secagem em estufa a 105 °C até peso constante (durante 2 horas), adaptando o procedimento proposto pela norma NBR NM 8112 utilizado para análise imediata de carvão vegetal (ABNT, 1986). As amostras foram colocadas sobre papel filtro em vidro relógio e pesadas seu peso anotado. Então, foram deixadas durante duas horas na estufa a 105 °C. Após esse tempo foram colocadas dentro de um dessecador e deixadas para arrefecer durante 24 horas. Após esse tempo foi realizada a pesagem e o valor da umidade perdida calculado por diferença. O percentual de umidade da amostra então foi calculado através da Equação (2).

$$\%Umidade = \frac{Massa\ perdida}{Massa\ inicial} \quad (2)$$

Também após a moagem, foi feita a quantificação do poder calorífico superior da casca de arroz utilizando o método da bomba calorimétrica, realizando o ensaio numa bomba calorimétrica marca Parr® presente no laboratório 5112. O ensaio foi realizado utilizando oxigênio na pressão de 40 atm, usando o procedimento da norma ASTM D5865 (ASTM, 2017) adaptado. Contudo, na realização do ensaio de poder calorífico não foi realizada a calibração do coeficiente calorimétrico do equipamento antes da realização do ensaio devido ao fato de que não havia ácido benzoico, o padrão de calibração, disponível no laboratório quando da realização do experimento. Foi, então, tomada a decisão de realizar a análise mesmo assim, porém utilizando um valor de coeficiente calorimétrico de uma outra prática realizada anteriormente e partindo do pressuposto de que a variação do coeficiente calorimétrico é tão pequena a ponto de não influenciar nos resultados de forma significativa. Na Figura 15 pode ser visto o recipiente para realização do ensaio contendo a casca de arroz moída.

Figura 15 - Amostra de arroz pronta para ensaio calorimétrico



Fonte: Autor (2019).

Cabe ressaltar que os ensaios de poder calorífico foram realizados em triplicata e o valor adotado como resultado foi a média dos três testes, apresentando também o desvio padrão.

3.2.2 Óleo de fritura

Foram adquiridos no comércio do município de Rio Pardo, Rio Grande do Sul, 2 frascos de 900 mL de óleo de soja da marca Primor para a realização dos experimentos. Foi preferido pelo autor a utilização de óleo de soja (novo) como modelo para a realização dos ensaios, em lugar de óleo de fritura (usado), pois considerou-se que este último apresenta características que dependem muito da sua origem e que, para um estudo preliminar como este, podem ser fonte de incertezas nos resultados, sendo preferível então utilizar um material de característica mais constante e suficientemente similar para não comprometer os resultados.

O óleo de soja foi avaliado somente em seu poder calorífico, também utilizando a bomba calorimétrica presente no laboratório 5112, em procedimento análogo ao empregado para a avaliação do poder calorífico da casca de arroz.

3.2.3 Carvão vegetal

Foi utilizado carvão vegetal como absorvedor de radiação micro-ondas, em procedimento similar ao realizado por Domínguez et al. (2007). Para tanto, foi adquirido no comércio de Santa Cruz do Sul um saco de 3,5 kg de carvão vegetal de acácia negra, para churrasco, da marca J. Hauptenthal.

Os procedimentos conduzidos com o carvão vegetal foram a moagem e a análise de umidade, ambos realizados em procedimentos idênticos aos utilizados com a casca de arroz

3.3 Design dos experimentos

Foi definida como variável dependente para este estudo o rendimento de bio-óleo produzido em cada um dos ensaios (bio-óleo). Também foi quantificada a massa de sólidos residuais no reator (biochar). Esse rendimento foi definido como a quantidade de líquido produzida dividida pela massa de matéria-prima inicial no processo, conforme a Equação 2 a seguir:

$$\text{Rendimento} = \frac{\text{Massa de líquido obtida}}{\text{Massa de matéria-prima inicial}} * 100\%. \quad (2)$$

Para a realização dos experimentos e análise do comportamento da variável dependente foram definidas quatro variáveis independentes a serem estudadas: a proporção entre casca de arroz e óleo de soja; a quantidade de carvão (absorvedor de micro-ondas) adicionada; a potência do forno e a vazão do gás de arraste.

Variáveis escolhidas:

A) Vazão do gás de arraste (0, 1, 4 L/min).

Variável em 3 níveis -1, 0, +1

B) Potência do forno micro-ondas (alta, média e baixa)

Variável em 3 níveis -1, 0, +1

C) Adição de carvão (0%, 10 % e 20% do total de biomassa)

Variável em 3 níveis -1, 0, +1

D) Proporção mássica de óleo de fritura para casca de arroz (razão mássica 0:1, 1:2, 1:1, 2:1, 1:0, sempre totalizando 50 g)

Variável em 5 níveis -2, -1, 0, +1, +2

O nível de referência (nível zero ou ponto central) para as variáveis foi definido como: 25 g de óleo e 25 g de casca de arroz (razão 1:1) para a variável A; 5 g de carvão para a variável B; 70% de potência para a variável C; 1 L/min para a variável D.

Para avaliar completamente as combinações das 4 variáveis indicadas seriam necessários 135 experimentos diferentes (combinação de 5 níveis na variável A e 3 níveis de cada variável B, C e D, ou seja, $5*3*3*3 = 135$) ou 405 experimentos se fossem feitas triplicatas, o que levaria um tempo longo demais para o prazo de realização deste trabalho. Levando isso em conta, foi

adotado um procedimento de otimização individual das variáveis, o que reduziu dramaticamente o número de experimentos necessários para encontrar a melhor combinação. Para estudar individualmente as variáveis foram necessários 11 experimentos diferentes, totalizando 33 ensaios com todas as triplicatas. A vantagem da redução da quantidade de experimentos tem como desvantagem a perda de informações sobre a interação combinada entre as variáveis, problema este que ficará como sugestão para trabalhos futuros.

A primeira variável avaliada foi a variável A, logo a variável B, então a variável C e, por fim, a variável D. As variáveis avaliadas em cada experimento estão também destacadas em negrito. A

Tabela 2 sumariza a sequência de experimentos que foram realizados.

Tabela 2 - Parâmetros para a realização dos experimentos

Experimento	Variável Avaliada	Massa de casca de arroz (g)	Massa de óleo de soja (g)	Massa de carvão (g)	Potência micro-ondas	Vazão de CO ₂ (L/min)
1	Variável A	25,00	25,00	10,00	100%	1
2		25,00	25,00	10,00	100%	0
3		25,00	25,00	10,00	100%	4
1*	Variável B	25,00	25,00	10,00	100%	1
4		25,00	25,00	10,00	70%	1
5		25,00	25,00	10,00	50%	1
1*	Variável C	25,00	25,00	10,00	100%	1
6		25,00	25,00	5,00	100%	1
7		25,00	25,00	0,00	100%	1
1*	Variável D	25,00	25,00	10,00	100%	1
8		16,66	33,33	10,00	100%	1
9		33,33	16,66	10,00	100%	1
10		0,00	50,00	10,00	100%	1
11		50,00	0,00	10,00	100%	1

* = foi apenas utilizado o resultado do experimento 1, não tendo sido realizada repetição do experimento.

Fonte: Autor (2018).

3.4 Realização dos ensaios

Após a montagem do sistema procedeu-se uma verificação de segurança do mesmo, com relação ao seu funcionamento adequado. Inicialmente foi testado o sistema de aquecimento utilizando um copo de água dentro do micro-ondas. Durante 1 minuto de aquecimento foi observado o comportamento do sistema e não se constatou nenhuma anomalia. Em seguida foi realizado um ensaio preliminar para verificar o funcionamento do sistema com as biomassas.

Utilizou-se a combinação prevista para o experimento 1 sem a utilização de gás de arraste. O sistema de aquecimento foi ligado em 100% durante 30 minutos, período durante o qual foi observado o sistema a procura de possíveis anomalias como aquecimento ou vazamento de vapores. Logo no início do teste (cerca de 5 minutos) já foi possível observar a formação de vapores no ambiente interno dos tubos, sem a constatação de vazamentos ou outras anomalias. Foi realizada a coleta de líquidos sem quantificação. Após a verificação de segurança inicial considerou-se o sistema pronto para a realização dos ensaios de pirólise.

A realização dos experimentos seguiu os mesmos passos da realização do primeiro experimento, exemplificado a seguir:

Experimento 1 (exemplo):

Variáveis obtidas da Tabela 2 - Parâmetros para a realização dos experimentos:

25 g de óleo de soja, 25 g de casca de arroz

10 g de carvão vegetal

Potência do micro-ondas: 100%

Vazão do gás de arraste: 1 L/min

A pesagem das matérias primas foi feita em balança de precisão marca Ohaus, com resolução de 0,001 g, utilizando um copo de béquer como recipiente. Iniciou-se com a tara da balança, logo colocou-se o copo e anotou-se sua massa inicial. Então foi feita a tara com o copo para a pesagem das matérias primas. A cada nova matéria prima foi feita uma nova tara. Primeiramente foram pesadas as matérias primas sólidas, anotando-se os valores pesados até a segunda casa decimal, e realizada uma mistura para homogeneizar. Em seguida foi adicionado o óleo, anotando a quantidade pesada. Logo, foi feita a homogeneização da amostra com o óleo, a casca de arroz e o carvão, até formar uma pasta homogênea. A aparência da amostra após a pesagem e homogeneização pode ser vista na Figura 16.

Em seguida à preparação da matéria prima, foi feita a pesagem do reator e anotada sua massa inicial. Logo, procedeu-se à alimentação da matéria prima no reator. Após isso, foi feita a pesagem do reator alimentado para calcular a massa alimentada por diferença, procedimento esse que visa reduzir o erro entre a massa pesada inicialmente no recipiente de pesagem e aquela que de fato é alimentada no reator, considerando que uma parte da amostra fica aderida ao recipiente usado para a pesagem.

Figura 16 - Aparência da amostra do experimento 1



Fonte: Autor (2019).

Após a pesagem da matéria prima inicial e alimentação do reator, procedeu-se ao posicionamento e conexão deste ao sistema. Foi tomado o cuidado de garantir que as três conexões estivessem bem encaixadas para evitar vazamentos. Também foi tomado o cuidado de manter a base do reator posicionada nas marcas feitas no piso do forno, o que garante que o reator esteja sempre na mesma posição dentro da cavidade de micro-ondas. A aparência inicial do reator conectado e posicionado na cavidade de micro-ondas pode ser vista na Figura 17.

Figura 17 - Reator posicionado dentro da cavidade



Fonte: Autor (2019).

Após o posicionamento do reator no forno, foi feita a preparação do sistema de coleta. Esta etapa consistiu na pesagem do copo de coleta em balança de precisão e anotação de sua massa inicial. Em seguida, posicionou-se o copo coletor dentro do sistema de contenção e exaustão de gases, fixando-se a base do recipiente ao topo e vedando tudo com fita adesiva para evitar vazamentos. A aparência geral do sistema de coleta pode ser vista na Figura 18.

Tendo montado o sistema de coleta, foi feita a abertura da torneira da água refrigerante do condensador, em vazão baixa. Logo, abriu-se a válvula de controle de vazão do gás de arraste. A vazão de gás foi ajustada até o valor de 1 L/min no rotâmetro. Após o início do fluxo de gás foi esperado mais ou menos 1 minuto, período durante o qual o sistema é purgado para a remoção do oxigênio gasoso presente no meio reacional.

Figura 18 - Sistema de coleta de condensado



Fonte: Autor (2019).

Após a preparação do reator, do sistema de coleta e do gás de arraste, o micro-ondas foi plugado na rede elétrica e configurou-se a potência para o ensaio, que neste caso foi a potência normal do micro-ondas (100%, que corresponde a 700 W). Após a configuração da potência, foi configurado o tempo de ensaio de 30 minutos. Por fim, é dado início ao ensaio.

Ao longo do experimento foi utilizado um termômetro de infravermelho marca AKSO modelo AK32 com intervalo de leitura de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Com este termômetro foi feito o acompanhamento do comportamento térmico do sistema, principalmente para verificar o sobreaquecimento do magnetron.

Após o término do tempo do experimento seguiu-se a pesagem do copo coletor de fase líquida para verificar a massa de condensado obtida por diferença entre o peso inicial do coletor e o peso final. Após a anotação da quantidade de óleo obtida, esse óleo foi colocado dentro do recipiente de coleta, visto na Figura 19, para posterior descarte.

Figura 19 – Frasco coletor de bio-óleo



Fonte: Autor (2019).

Para a quantificação do char residual dentro do reator, foi necessário aguardar o reator arrefecer para poder ser manuseado com segurança. O reator então foi pesado. Logo, foi feita com uma espátula a remoção do sólido contido no reator para um copo de béquer. Após o esvaziamento do reator, este foi pesado novamente e a massa de sólidos contido nele calculada por diferença. Após a pesagem, produto sólido foi armazenado no seu recipiente temporário até o descarte. O produto armazenado após os ensaios pode ser visto na Figura 20.

Figura 20 - Recipiente de armazenamento do carvão



Fonte: Autor (2019).

Após a pesagem dos produtos e limpeza do reator e dos coletores o ensaio foi considerado concluído. Logo, procedeu-se à realização de outros dois ensaios idênticos, visando obter os resultados em triplicata.

Este procedimento foi repetido em todos os experimentos, mudando apenas os valores das variáveis iniciais. É importante ressaltar que o experimento 1 foi realizado em triplicata apenas uma vez, sendo que seu resultado serviu de comparação na avaliação de todas as variáveis independentes.

3.5 Métodos de análise dos produtos

Os resultados quantitativos de óleo obtidos nos ensaios de pirólise foram estruturados na forma de uma tabela no software Excel, e os dados relativos a cada variável foram plotados em gráficos individuais para melhor observação do comportamento da variável independente.

Foram obtidos resultados para 4 conjuntos de experimentos, cada conjunto avaliando a influência de uma variável independente sobre a variável rendimento de bio-óleo. Os conjuntos, já indicados na Tabela 2, são os experimentos 1, 2 e 3 para a variável vazão de CO₂, experimentos 1, 4 e 5 para a variável potência do micro-ondas, experimentos 1, 6 e 7 para a variável quantidade de carvão e os experimentos 1, 8, 9, 10 e 11 para a variável composição da biomassa. Os resultados desses experimentos foram analisados em blocos individuais usando o método estatístico de Análise de Variância (ANOVA), com o método dos efeitos fixos, que permite analisar similaridades entre grupos de médias de resultados e tirar conclusões sobre os níveis considerados na análise. O método ANOVA foi aplicado sobre os resultados dos grupos através do software Microsoft Excel.

Nos conjuntos de resultados que tiveram indicação de diferença significativa utilizando ANOVA, foi aplicado o teste *t* de Student com pares de experimentos, supondo variâncias iguais, a fim de identificar quais das condições que não podiam ser consideradas estatisticamente equivalentes, visto que o ANOVA apenas avalia a similaridade entre três ou mais experimentos, não identificando quais experimentos especificamente são diferentes.

O bio-óleo obtido na condição de maior eficiência geral foi também foi analisado para avaliação de suas características. As análises realizadas foram poder calorífico em bomba calorimétrica conforme padronizado pela ASTM D5865 – 98a (ASTM, 2017) e análise de grupos funcionais por espectroscopia de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR, do inglês *Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared*), em um equipamento Perkin Elmer Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR.

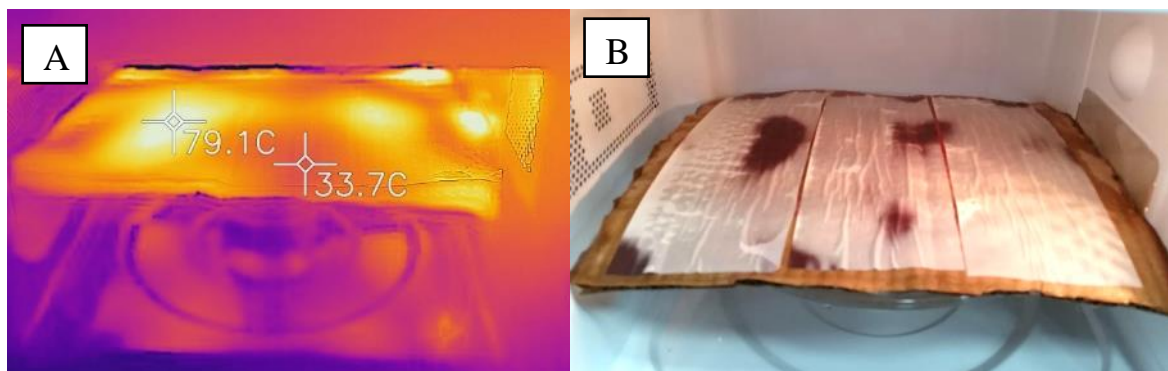
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos na montagem do sistema e nos experimentos realizados e a discussão desses resultados perante o que foi encontrado na literatura.

4.1 Determinação da distribuição das micro-ondas: resultados

A posição ideal para o reator foi determinada utilizando o papel termossensível e confirmada utilizando a câmera de infravermelho FlirOne. A Figura 21 mostra os resultados obtidos do padrão de aquecimento dentro da cavidade de micro-ondas com os dois métodos. Os valores obtidos para a posição da base do reator foram 15 cm do topo do forno, altura esta que foi definida em função da altura do balão de três saídas (reator utilizado), aproximadamente 10 cm da lateral esquerda do forno e 15 cm do fundo do forno.

Figura 21 - Determinação da distribuição de aquecimento usando papel termossensível



A) Padrão de aquecimento utilizando a câmera FlirOne

B) Padrão de aquecimento utilizando papel termossensível

Fonte: Autor (2018).

É possível ver claramente na Figura 21 a similaridade dos resultados obtidos com ambos os métodos. Na Figura 21 (a) é possível ver o padrão de aquecimento obtido pela câmera de infravermelho. Nessa imagem pode-se observar dois indicadores de temperatura, sendo um deles (79,1 °C) indicando a posição mais aquecida e escolhida como localização do reator e o outro (33,7°C) indicando uma região mais fria dentro do forno, evidenciando a heterogeneidade da distribuição de aquecimento dentro da cavidade de micro-ondas. Este resultado também pode ser visualizado na Figura 21 (b) onde está destacada em coloração escura a região de maior aquecimento (mancha escura).

4.2 Perfuração do forno: resultados

Tendo definida a posição do reator dentro da cavidade, procedeu-se à perfuração da carcaça do forno para as tubulações necessárias. Os resultados dos furos feitos na carcaça podem ser vistos na Figura 22. O furo central teve de ser aumentado devido à necessidade de troca de reator que aconteceu devido à quebra do primeiro reator e a necessidade de substituição por outro com tamanho diferente.

Figura 22 - Furos na carcaça do micro-ondas



Fonte: Autor (2019).

Após a perfuração das aberturas na carcaça, procedeu-se o encaixe das tubulações que deveriam coletar os vapores da reação e injetar o gás de arraste. As tubulações em suas devidas posições estão vistas na Figura 23.

Figura 23 - Tubulações acopladas no forno



Fonte: Autor (2019).

Os pedaços de papelão vistos na Figura 23 ao redor dos tubos foram colocados para sustentação, evitando que as peças de vidro ficassem totalmente apoiadas na carcaça metálica do forno quando o reator não estivesse posicionado para lhes dar sustentação.

4.3 Confeção das conexões: resultados

As conexões e tampas feitas com bloco refratário apresentaram desempenho satisfatório, considerando que foram utilizadas como alternativa rápida e de baixo custo. Na figura é possível ver uma das tampas ao final da realização dos experimentos. Uma das conexões precisou ser substituída devido ao desgaste mecânico que sofreu e que comprometeu sua estanqueidade. Ficou constatado que a solução empregada deve ser considerada temporária e a substituição por conexões de material mais adequado necessária.

Figura 24 - Tampa central do reator após ensaios



Fonte: Autor (2019).

Cabe reportar que a conexão que ligava o tubo de vidro que conduziu o gás de arraste para o reator quebrou no último ensaio. Essa quebra ocorreu devido ao esforço mecânico que ela sofreu quando da retirada do tubo que estava encaixado de maneira firme.

4.4 Caracterização das matérias primas: resultados

A distribuição granulométrica da amostra de casca de arroz moída e utilizada nos experimentos pode ser vista na Tabela 3.

Tabela 3 - Distribuição granulométrica da casca de arroz moída

Abertura (mesh)	Abertura (μm)	Massa retida (g)	Percentual	Acumulado
20	850	11,8	7,9%	7,9%
28	600	15,9	10,6%	18,5%
35	425	19,4	12,9%	31,4%
48	300	36,6	24,4%	55,8%
65	212	32,5	21,7%	77,5%
100	150	14,3	9,5%	87,0%
Base	Base	19,5	13,0%	100,0%

Fonte: Autor (2019).

Os resultados obtidos com a análise granulométrica mostram que 79,1% da massa de casca de arroz moída está entre 850 e 150 μm de diâmetro. Este resultado está um pouco diferente do obtido por outros autores na moagem utilizando moinho de facas (FÁVARO, et al., 2010) que encontraram 83,66% entre 850 e 300 μm de diâmetro, enquanto que no presente trabalho, nessa faixa, encontrou-se 47,7%. Essa diferença pode ser atribuída à configuração do moinho de facas, onde a distância entre as lâminas pode ser modificada para ajustar as características do produto final ou a peneira de fundo do moinho que também pode ser trocada por outra com diâmetro de abertura diferente para reter ou permitir mais facilmente a passagem do particulado, também influenciando em suas características. Além disso, características regionais da casca de arroz também podem ter influência, bem como outros fatores. De qualquer forma, para a finalidade deste trabalho que é a pirólise, a redução granulométrica se mostrou suficiente considerando que esta variável não foi avaliada de forma independente.

Os resultados das análises de poder calorífico superior (PCS) realizados com a casca de arroz e com o óleo de soja em bomba calorimétrica estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados do poder calorífico superior das matérias-primas

Biomassa	PCS (MJ/kg)			
	Obtido		Literatura	
Casca de arroz	14,92	$\pm 0,210$	16,32 [1]	$\pm 0,047$
Óleo de Soja	38,59	$\pm 0,318$	39,44 [2]	-*

[1] = (DINIZ, et al., 2004), [2] = (DEMIRBAS, 2008) * = não reportado.

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Os resultados obtidos na análise de poder calorífico superior, mesmo sem realizar a calibração do equipamento, estão de acordo com a literatura. O poder calorífico superior da casca de arroz varia entre estudos publicados, sendo estimado na faixa de 11,8 MJ/kg (AZDUWIN, et al., 2015) até 16,8 MJ/kg (TSAI, et al., 2007). Para o óleo de soja, dados da literatura reportam valores em torno de 39 MJ/kg (SCHWAB, et al., 1987; FASSINOU, et al., 2010; MAHMUDUL, et al., 2017). Em comparação, o biodiesel de óleo de soja possui poder calorífico próximo de 40 MJ/kg, enquanto o diesel de petróleo fica perto dos 44 MJ/kg (MAHMUDUL, et al., 2017).

As cascas de arroz possuem elevado conteúdo de cinzas, como pode ser visto no material residual do ensaio de poder calorífico apresentado na Figura 25. Segundo autores (TSAI, et al., 2007; ABEDIN, et al., 2014; EFOMAH, et al., 2015) o teor de cinzas presentes na casca de arroz encontra-se entre 10 a 20% em massa. Ainda segundo esses autores, as cinzas da casca de arroz podem ser compostas de até 95% sílica, possuindo quantidades menores de potássio, magnésio, alumínio, sódio e ferro.

Figura 25 - Cinza remanescente após combustão da casca de arroz



Fonte: Autor (2019).

A análise de teor de umidade é importante pois permite saber a quantidade de água presente na amostra e que, posteriormente, precisará ser removida da biomassa durante o aquecimento da biomassa no processo de pirólise. Os resultados das análises de teor de umidade estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados da análise de umidade das cascas de arroz

Amostra	Massa inicial	Massa Final	Perda	% Umidade
A	3,052	2,786	0,264	8,66%
B	3,020	2,765	0,255	8,44%
C	3,066	2,798	0,262	8,56%
Média				8,55%
Desvio Padrão				0,11%

Fonte: Autor (2019).

O autor Ji-lu (2007) encontrou como teor de umidade de cascas de arroz o valor de 7,7% em massa. Outros autores (AZDUWIN, et al., 2015; LORENZETT, et al., 2012) reportaram valores entre 8% e 12% para o teor de umidade das cascas de arroz. Considerando essas informações, verifica-se que o resultado encontrado para o teor de umidade das amostras de casca de arroz utilizada neste estudo está de acordo com o descrito na literatura. Cabe ressaltar que os ensaios de pirólise foram realizados sem a secagem prévia da biomassa, o que provavelmente influenciou tanto na interação da biomassa com as micro-ondas quanto nas características dos produtos finais obtidos.

4.5 Experimentos de pirólise

Os experimentos de pirólise foram realizados no sistema montado no Laboratório de Processos Químicos e Operações Unitárias localizado na sala 5114 do bloco 51 da UNISC. O sistema foi originalmente montado para a realização deste trabalho. Os experimentos de pirólise foram realizados durante os meses de maio e junho do ano de 2019 e seguiram a programação de combinação de variáveis contida na Tabela 2. Os resultados obtidos durante os experimentos estão contidos na Tabela 6. Os resultados de cada um dos conjuntos de dados referentes às diferentes variáveis serão analisados em seguida.

Tabela 6 - Resultados dos experimentos de pirólise

Exper.	Parâmetros							Resultados					
	MA (g)	Desv.P	MO (g)	Desv.P	MC (g)	Desv.P	QCO2 (l/min)	Potência	Móleo (g)	Desv.P	Mchar (g)	Desv.P	Rendimento (Móleo/Mtotal)
1	25,09	0,095	25,07	0,058	10,10	0,049	1	100%	14,69	±0,817	36,59	±0,957	24,4 %
2	25,48	0,070	25,23	0,126	10,15	0,046	0	100%	15,74	±0,393	39,16	±1,307	25,9 %
3	25,55	0,084	25,64	0,119	10,62	0,024	4	100%	2,92	±0,110	52,43	±2,676	4,7 %
1	25,09	0,095	25,07	0,058	10,10	0,049	1	100%	14,69	±0,817	36,59	±0,957	24,4 %
4	25,21	0,121	25,22	0,106	10,13	0,027	1	70%	8,56	±0,358	44,57	±2,201	14,1 %
5	25,08	0,144	25,10	0,106	10,05	0,045	1	50%	6,47	±0,182	51,75	±0,888	10,7 %
1	25,09	0,095	25,07	0,058	10,10	0,049	1	100%	14,69	±0,817	36,59	±0,957	24,4 %
6	25,12	0,120	25,07	0,107	5,52	0,028	1	100%	17,21	±0,642	29,85	±0,592	30,9 %
7	25,65	0,131	25,50	0,091	0,00	0,000	1	100%	12,79	±0,314	31,59	±1,681	25,0 %
1	25,09	0,095	25,07	0,058	10,10	0,049	1	100%	14,69	±0,817	36,59	±0,957	24,4 %
8	17,10	0,072	33,92	0,107	10,16	0,045	1	100%	5,56	±0,279	49,08	±1,761	9,1 %
9	33,45	0,056	17,08	0,076	10,44	0,037	1	100%	11,91	±0,350	46,50	±1,214	19,5 %
10	0,00	0,000	50,47	0,175	10,27	0,057	1	100%	0,30	±0,010	58,90	±3,045	0,5 %
11	51,16	0,236	0,00	0,000	10,57	0,057	1	100%	13,89	±0,170	18,92	±0,673	22,5 %

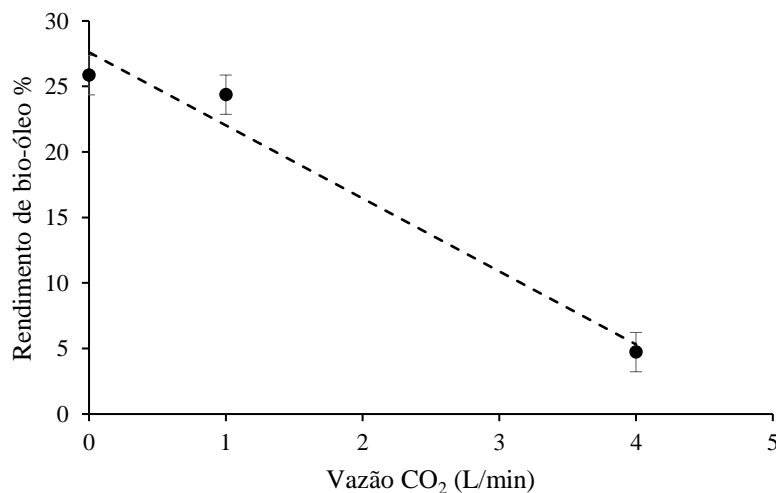
Legenda: Desv.P = desvio padrão do valor à esquerda, MA = massa média de casca de arroz, MO = massa média de óleo de soja, MC = massa média de carvão vegetal, QCO2 = vazão de gás de arraste, Móleo = massa média de fração líquida obtida, Mchar = massa média de sólido remanescente no reator, Mtotal = média do total de biomassa

Fonte: Autor (2019).

4.5.1 Efeito da vazão de CO₂ sobre o rendimento de bio-óleo

Durante a primeira série de experimentos (experimentos 1, 2 e 3) foi avaliada a variável vazão de CO₂. O comportamento da variável rendimento de bio-óleo em função da vazão de gás pode ser observado na Figura 26.

Figura 26 - Rendimento médio (n=3) de bio-óleo em função da vazão de CO₂



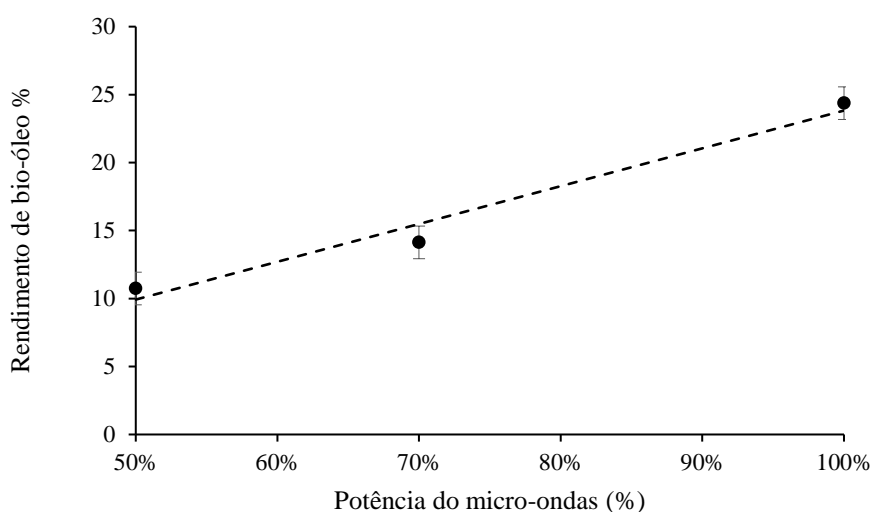
Fonte: Autor (2019).

O gás carbônico exerce a função de purga de oxigênio gasoso presente no meio reacional, garantindo uma atmosfera inerte para prevenir a oxidação ou combustão dos vapores pirólíticos, além de servir como gás de arraste e assim reduzir o tempo de residência desses vapores no meio reacional (BRIDGEWATER, 2011; AKHTAR, et al., 2012). Na Figura 26 verifica-se uma aparente similaridade entre os resultados em 0 e 1 L/min de vazão de gás. Essa similaridade é comprovada realizando o teste t de Student, que apresenta um p-valor de 0,16, demonstrando com 95% de confiança ($p > 0,05$) que as duas condições são equivalentes. Já na condição de 4 L/min, verifica-se uma diminuição no rendimento de óleos. Esse efeito neste caso deve-se, provavelmente, ao fato de que o gás injetado no reator estava em uma temperatura baixa e acabava por reduzir a taxa de reação de pirólise. Verificou-se durante a realização dos ensaios que a temperatura do cilindro de CO₂ permanecia em torno de 15 °C, conforme indicado pelo termômetro infravermelho. Esta hipótese da redução da taxa de reação pela temperatura do gás é fundamentada também na constatação durante o experimento número 3 de que ainda no limite de 30 minutos havia a formação de vapores.

4.5.2 Efeito da potência do micro-ondas sobre o rendimento de bio-óleo

No segundo conjunto de experimentos, composto pelos experimentos 4 e 6 juntamente com o experimento 1, foi analisada a influência da variável potência do micro-ondas. Sabe-se da literatura que a temperatura ótima para a produção de vapores condensáveis através da pirólise é próxima dos 550 °C (BRIDGEWATER, 2011). A potência do micro-ondas, juntamente com a programação ou tempo de aquecimento, são fatores que podem influenciar intensamente no perfil térmico da amostra e conseqüentemente o rendimento de bio-óleo. Na Figura 27 é possível observar o comportamento da variável rendimento de bio-óleo em função da potência de aquecimento do micro-ondas, onde 100% corresponde à potência de 700 W, 70% corresponde a aproximadamente 490 W e 50% corresponde a 350 W. Cabe destacar que a variação de potência no micro-ondas se dá através do funcionamento intermitente do magnetron, que liga e desliga em um determinado intervalo de tempo a fim de, ao longo do tempo, caracterizar aquecimento na potência programada.

Figura 27 – Rendimento médio (n=3) de bio-óleo em função da potência do micro-ondas



Fonte: Autor (2019).

É possível perceber que a redução na potência do micro-ondas resulta na redução do rendimento de produção de bio-óleo. Apesar disso, cabe destacar que durante a realização dos ensaios foi observado que ao final do tempo limite de 30 minutos ainda havia a formação de vapores tanto na condição de 50% de potência quanto na de 70%, enquanto que no experimento utilizando a potência máxima a produção de óleo, observada na forma de gotejamento de óleo no coletor, cessou próximo dos 25 minutos.

Também cabe notar que o início da condensação nos dois experimentos com potência reduzida se deu em tempos maiores a partir do início do processo se comparados com o

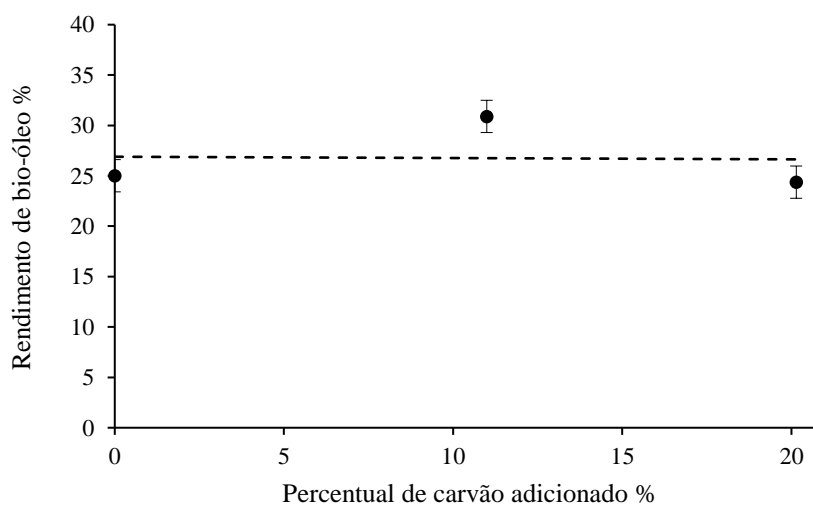
experimento na potência máxima. Essas constatações sugerem que o modo de operação ideal para a potência do micro-ondas deve ser programado, com potência máxima no início para o rápido aquecimento da amostra e uma posterior redução na potência, para evitar o sobreaquecimento.

O efeito observado da potência do micro-ondas sobre o rendimento de bio-óleo pode ser também devido à quantidade de biomassa que foi utilizada, uma vez que outros autores verificaram comportamentos diferentes para essa variável. Azduwin e colaboradores (2015), que estudaram a variação da potência do micro-ondas sobre o rendimento de bio-óleo de casca de arroz, constataram que a potência do micro-ondas entre 500 W e 700 W não exerce efeito significativo no rendimento de bio-óleo utilizando 10 g de biomassa. No presente estudo foram utilizadas 60 g, quantidade essa que certamente requer maior energia para aquecer e que por isso é mais suscetível a variações de potência do sistema.

4.5.3 Efeito da quantidade de carvão vegetal adicionado sobre o rendimento de bio-óleo

O terceiro conjunto de experimentos, composto pelos experimentos 6 e 7 juntamente com o experimento número 1, serviu para a avaliação do efeito da quantidade de carvão vegetal adicionada como absorvedor de micro-ondas sobre o rendimento de bio-óleo. O efeito da quantidade de carvão adicionado sobre o rendimento de bio-óleo pode ser observado na Figura 28.

Figura 28 – Rendimento médio (n=3) de bio-óleo em função da massa de carvão adicionada



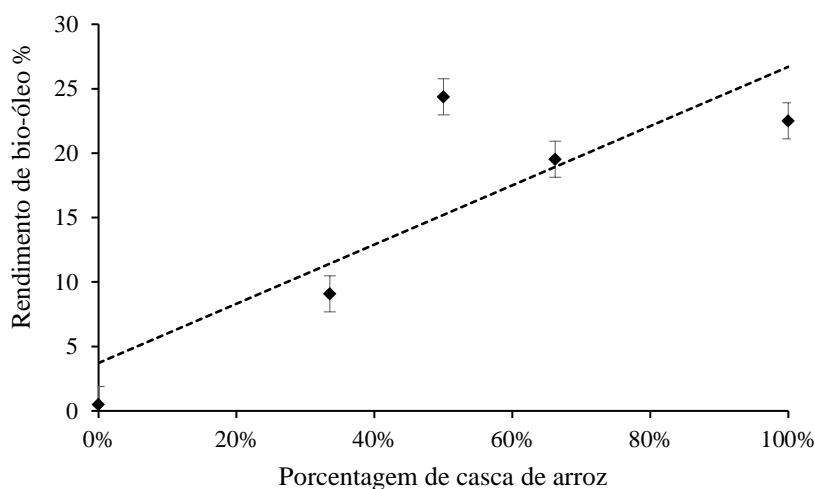
Fonte: Autor (2019).

Como pode ser observado, a variável massa de carvão adicionado parece exercer pouca influência no rendimento de bio-óleo. Realizando a análise de variância entre as amostras (ANOVA), verifica-se que, entre as três amostras há uma variação significativa ($p < 0,05$). Comparando os resultados da adição de 20% e 0% com o teste t de Student, verifica-se que elas são estatisticamente similares ($p > 0,05$). Também se verifica, através do teste t, que a amostra com 10% de carvão apresentou resultado estatisticamente diferente das outras duas amostras.

4.5.4 Efeito da composição da biomassa sobre o rendimento de bio-óleo

O quarto e último conjunto de experimentos, composto pelos experimentos 8 a 11, além do 1, serviu para avaliar a influência da combinação de óleo de soja e casca de arroz sobre o rendimento de bio-óleo. O comportamento da variável resposta (rendimento percentual de bio-óleo) em função da proporção de casca de arroz e óleo de soja pode ser observado na Figura 29.

Figura 29 – Rendimento médio (n=3) de bio-óleo em função do percentual de casca de arroz



Fonte: Autor (2019).

Analisando a Figura 29 pode-se perceber que o aumento da proporção de casca de arroz conduz a um aumento no rendimento de bio-óleo. No experimento com 0% de casca de arroz (100% óleo de soja) foi obtido resultado praticamente nulo, com rendimento em massa médio de 0,5%. Este resultado pode ser atribuído ao fato de que a quantidade de óleo era muito grande (50 g de óleo para 10 g de carvão) em relação ao absorvedor de micro-ondas (carvão vegetal). Esta situação, impediu a formação de uma mistura homogênea, ficando boa parte do carvão depositada no fundo do reator. Esse fato possivelmente dificultou que se atingissem condições favoráveis à formação de vapores condensáveis. Cabe destacar que a pirólise de óleos (de

origem vegetal ou mineral) em ambientes de micro-ondas normalmente é conduzida com uma proporção grande de absorvedor relativa ao óleo (LAM, et al., 2012), sendo que muitos estudos realizados que obtêm boas conversões dos óleos através da pirólise têm utilizado um leito de material absorvedor, normalmente carbono na forma de carvão, onde pequenas quantidades de óleo são adicionadas (DEWANTO, et al., 2017; LAM, et al., 2016)

O comportamento do rendimento de bio-óleo em função da quantidade de casca de arroz na amostra não é totalmente linear, havendo um aparente ponto de máximo na proporção de 50% de casca de arroz (1:1 casca de arroz e óleo de soja). Este resultado sugere algum tipo de interação entre a casca de arroz e o óleo de soja nessa proporção, o que não se observa nos outros pontos do gráfico que aparecem mais alinhados. Essa observação está em concordância com o observado por (CHEN, et al., 2014), que, utilizando a pirólise convencional, também encontraram efeito sinérgico em misturas de óleo de fritura com uma biomassa sólida, no caso o sabugo de milho.

O preço da casca de arroz, segundo o site Mercado Físico Rural (MERCADO FÍSICO RURAL, 2019), está em torno de R\$ 0,13 por kg (na compra de 38 t a 1000 reais, conforme anunciado pelo site, considerando densidade a granel de 200 kg/m³). Já o óleo de fritura, no mesmo site, gira em torno de R\$ 0,80 por kg. Levando esses custos em consideração e analisando o rendimento na produção de bio-óleo das diferentes misturas estudadas, verifica-se que do ponto de vista econômico, considerando apenas a quantidade de bio-óleo obtida (ignorando sua composição e características), não parece ser vantajosa a utilização de óleo de fritura, sendo que a mistura 1:1 dessa biomassa com a casca de arroz gerou rendimento em base úmida de 24,4%, enquanto que a casca de arroz pura gerou 22,5% de óleo.

4.6 Análise do bio-óleo

O óleo obtido nos experimentos possuía odor forte. Apresentava também, logo da coleta, viscosidade relativamente baixa. Em alguns dos ensaios, os vapores condensaram e formaram-se duas fases distintas, uma fase aquosa mais translúcida na parte inferior e uma fase mais escura e opaca na parte superior. Essa observação se explica pelo fato de que as amostras não foram secas antes da realização dos ensaios.

Quando armazenado por períodos longos (uma semana), o óleo já parecia mais viscoso e apresentava formação de pequenos grumos ou coágulos. Esta última constatação pode ser vista na Figura 30. Nessa figura, é possível ver os grumos aderidos na parede do copo de béquer após breve agitação manual. Essa reação se deve ao fato de o bio-óleo possuir elevada acidez

(baixo pH) e instabilidade química, o que leva à ocorrência de reações complexas entre os diferentes compostos presentes, principalmente os oxigenados, quando armazenado (JACOBSON, et al., 2013).

Figura 30 - Comparação entre amostra de bio-óleo novo e armazenado por uma semana



À esquerda: bio-óleo recém coletado. À direita: bio-óleo armazenado durante uma semana.

Fonte: Autor (2019).

O bio-óleo foi analisado quanto ao seu poder calorífico. Duas amostras de óleo foram analisadas, uma delas sendo a do experimento número 6, que obteve maior rendimento de bio-óleo, e a outra do experimento número 2, segundo maior rendimento de todos os testados.

O bio-óleo do experimento 6 foi analisado em bomba calorimétrica uma semana após a coleta. Apresentava aparência homogênea na fase líquida, com a presença de material polimerizado na sua superfície. O ensaio para determinação do poder calorífico foi realizado em triplicata. Já o bio-óleo do ensaio 2 foi analisado um dia após a coleta. Este bio-óleo foi um dos que apresentou separação de fases, então foi escolhido para ter sua fase sobrenadante (hidrofóbica) analisada. A fase sobrenadante foi removida do coletor utilizando uma pipeta. Os resultados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados das análises de poder calorífico do bio-óleo

Amostra	Poder Calorífico (MJ/kg)	Desvio Padrão
Exp. 6	11,42	0,188
Exp. 2	34,25	0,415

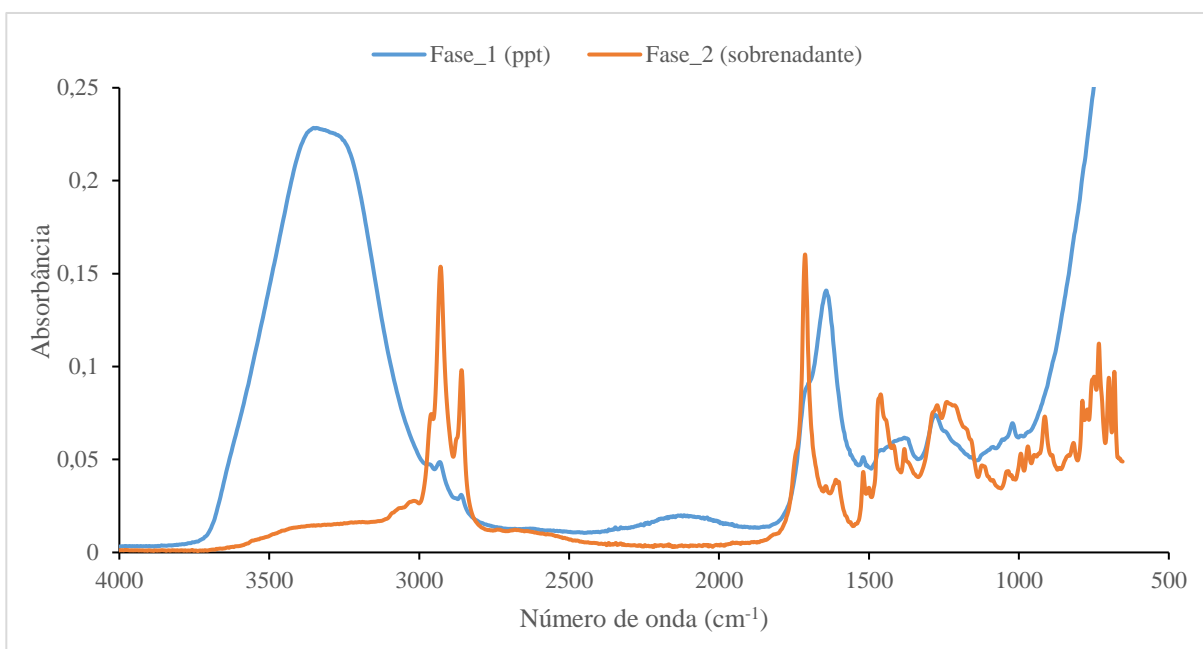
Fonte: Autor (2019).

Conforme pode ser visto na Tabela 7, há uma diferença significativa (300%) entre os resultados de poder calorífico obtidos com os bio-óleos dos ensaios 2 e 6. Autores

(BRIDGEWATER, 2011; GOYAL, et al., 2008; QI, et al., 2007) reportam resultados variados para o poder calorífico do bio-óleo, com valores entre 18 e 42 MJ/kg. Como se sabe, o poder calorífico é fortemente influenciado pelo teor de umidade do combustível, então pode-se inferir que a amostra número 6 deve ter elevado teor de água, considerando também que as amostras não foram secas anteriormente e a própria reação de pirólise libera moléculas de água durante a degradação das moléculas vegetais como a celulose e a hemicelulose. O bioóleo do experimento 2 teve analisada a sua fase sobrenadante, o que resultou em um valor significativamente maior de poder calorífico obtido. Isto se deve, provavelmente, ao perfil dos compostos que estão presentes e ao teor de água reduzido comparado à amostra 6.

A fim de avaliar os tipos de compostos presentes nas amostras de bio-óleo, foi realizada a análise de grupos funcionais por espectroscopia de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR, do inglês *Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared*), na região entre 4000 e 500 cm^{-1} . Para tanto, foi utilizada uma amostra representativa do bio-óleo obtido no experimento número 2. Essa amostra apresentava duas fases distintas e ambas foram analisadas separadamente. O resultado pode ser observado na Figura 31.

Figura 31 - Espectro de infravermelho da amostra de bio-óleo



Fonte: Autor (2019).

Na Figura 31 estão apresentados os espectros de infravermelho, entre 4000 e 500 cm^{-1} , de ambas as fases da amostra de bio-óleo do experimento 2. Para a fase sobrenadante, é possível observar que há uma pequena elevação na absorbância na região entre 3400 e 3200 cm^{-1} , o que aponta para a existência de hidroxilas na amostra. Essa observação pode ser associada tanto à

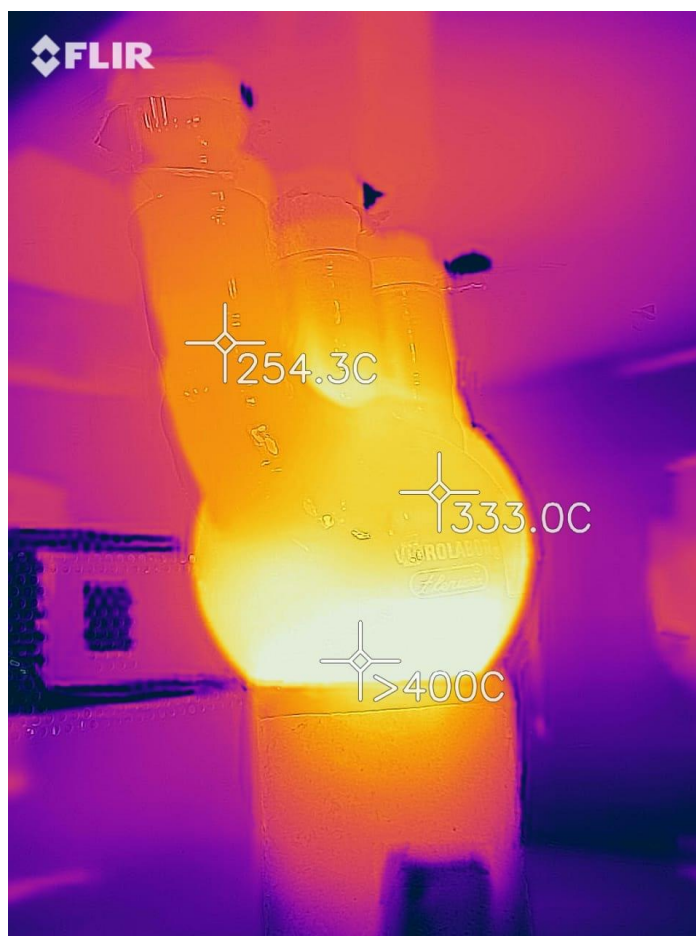
presença de alcoóis, ácidos carboxílicos ou água, três tipos de moléculas orgânicas frequentemente presentes em bio-óleos (QI, et al., 2007). A presença de ácidos carboxílicos pode ser corroborada pelo pico na região de 1650 cm^{-1} , característico de ligações carbonila. Naturalmente, esse pico também pode sugerir a presença de cetonas e aldeídos. Próximo aos 3000 cm^{-1} observa-se também picos de ligações carbono-hidrogênio, confirmando a presença de cadeias carbônicas.

Já a fase precipitada, vista na Figura 31, apresenta provavelmente elevado teor de água, a julgar pela absorbância na banda entre 3500 e 3200. Estão presentes também, provavelmente em menor quantidade, alcoóis e ácidos carboxílicos, a julgar pelos picos na região de 1600 cm^{-1} sugerindo a presença de carbonilas e na região de 2800 cm^{-1} sugerindo ligações C-H.

A análise de espectro infravermelho corrobora com a hipótese de que o bio-óleo do experimento 6 obteve baixo poder calorífico devido ao teor de água, uma vez que ele foi analisado de forma completa, não tendo suas possíveis fases separadas. Estas observações apontam para a necessidade de tratamentos posteriores, de beneficiamento, para o bio-óleo, entre eles a separação da fase aquosa para aumentar suas propriedades como combustível.

4.7 Outros resultados

A fim de verificar o perfil térmico do reator durante o ensaio de maior rendimento, foi utilizada a câmera de infravermelho FlirOne. Na Figura 32 é possível ver o perfil térmico do reator imediatamente após a cessão do funcionamento do micro-ondas (menos de 10 segundos após). A temperatura na base do reator ultrapassou o limite máximo de leitura da câmera ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$) e também do termômetro infravermelho ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$), o que demonstrou que o sistema foi capaz de atingir temperaturas de pirólise.

Figura 32 – Perfil térmico em infravermelho do reator

Fonte: Autor (2019).

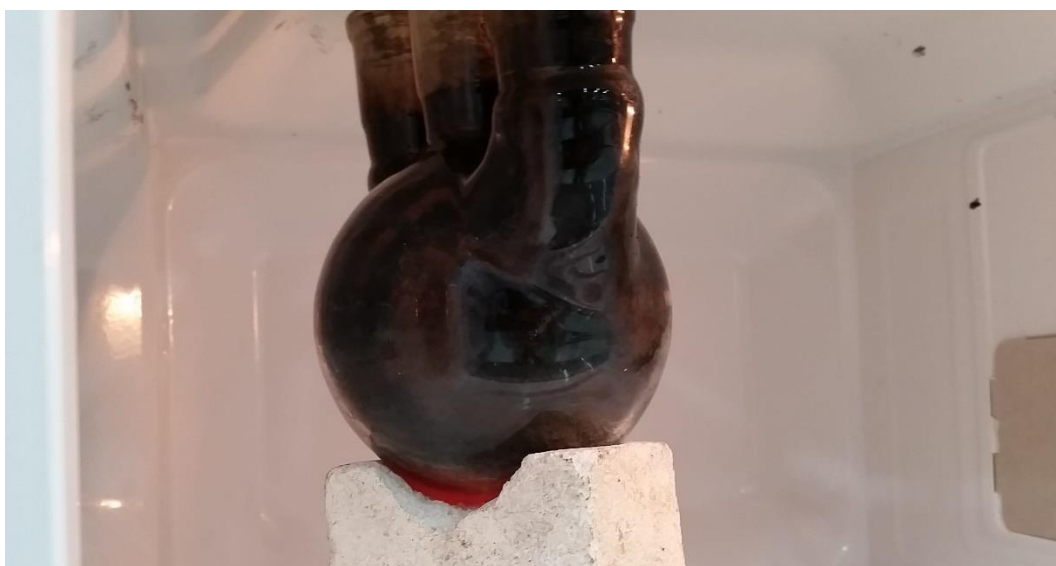
As altas temperaturas atingidas exerceram efeitos críticos no reator e na conexão ligada diretamente a ele. Durante a remoção do reator após o último dos três experimentos de número 8, ocorreu a fratura da conexão redutora que ligava o reator à cabeça de destilação, devido ao excesso de força aplicado para efetuar a separação dos componentes. Para dar continuidade aos ensaios, a conexão redutora foi colada com resina epóxi, da marca Durepóxi®, curada por 24 horas.

Assim, foi dado início a série de experimentos de número 9, o primeiro ocorrendo sem maiores problemas. Durante a repetição do experimento, verificou-se dentro do reator a formação de pequenos arcos elétricos, na região da boca de saída de vapores do reator. O experimento foi interrompido, e o sistema foi analisado visualmente. Verificou-se um aspecto poroso e uma trinca na parede da saída do reator, na região onde foram vistos os arcos elétricos. Na região da trinca foi utilizada novamente resina epóxi para evitar a quebra. 24 h depois o experimento foi repetido e, após alguns minutos de ocorrência do experimento, verificou-se novamente a formação de arcos elétricos, sendo o experimento interrompido novamente.

Assumiu-se então que a causa dos arcos foi algum tipo de interferência ou ressonância causada pela resina epóxi utilizada, sendo que a conexão e o reator foram substituídos.

Um outro efeito observado sobre o reator foi a deformação de seu exterior, provavelmente devido às altas temperaturas atingidas em alguns experimentos. Na Figura 33 é possível ver a aparência do primeiro reator após a conclusão dos ensaios. Nessa figura é possível ver o fundo do reator emitindo uma luz avermelhada, demonstrando estar em temperatura alta, provavelmente acima dos 700 °C.

Figura 33 - Fotografia do reator após um experimento



Fonte: Autor (2019).

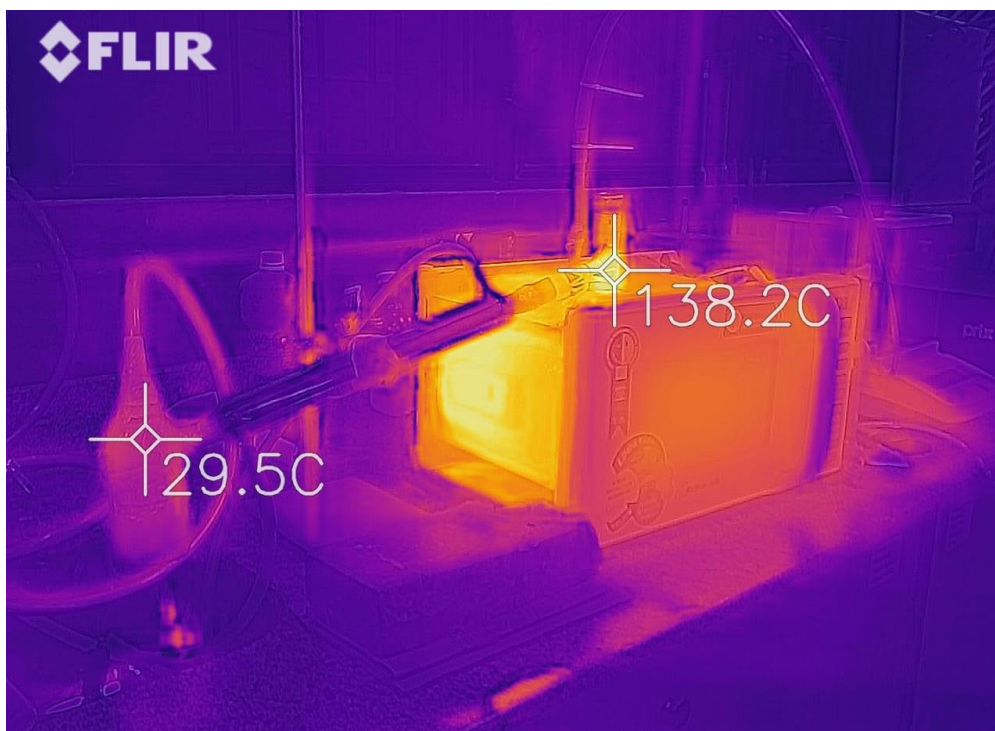
A Figura 34 mostra a aparência do reator após vários ensaios. Verifica-se que houve deformação do vidro que compõe o reator. Considerando que o vidro de borossilicato, material utilizado em boa parte das vidrarias de laboratório, tem ponto de transição vítrea perto dos 820 °C (BANSAL, et al., 1986), pode-se concluir que a temperatura do reator estava acima desse valor. A temperatura exata não foi medida. Este resultado comprova que a potência do micro-ondas foi suficiente para atingir a temperatura de pirólise, porém deve ser considerada a possibilidade de estudar parâmetros operacionais de potência para otimizar a temperatura, que claramente ultrapassou o intervalo ideal reportado na literatura, entre 500 e 550 °C (BRIDGEWATER, 2011).

Figura 34 - Deformação no fundo do reator



Fonte: Autor (2019).

Também foi obtido o perfil térmico do sistema como um todo durante o experimento, como pode ser observado na Figura 35. Nessa figura é possível perceber que a temperatura já na saída dos vapores era rapidamente reduzida comparada à interna. Foi observado formação de condensado na cabeça de destilação, condensado este que escoava e retornava para o reator.

Figura 35 - Perfil térmico do sistema de pirólise

Fonte: Autor (2019).

Na Figura 35 pode-se perceber também que o sistema de coleta operou a temperatura próxima à ambiente. Verificou-se condensação de óleo nas paredes do tubo de exaustão, sugerindo que a eficiência da operação de condensação poderia ser aumentada. Como é possível ver na figura, o condensador utilizado estava operando com pouca variação de temperatura de seu fluido refrigerante, ou seja, para aumentar a eficiência da condensação as alternativas seriam adicionar outro condensador, trocar de tipo de condensador ou reduzir a temperatura do fluido refrigerante. Levando em consideração que a otimização do sistema de condensação não era o objetivo deste trabalho, o arranjo foi mantido.

4.8 Panorama geral dos resultados obtidos

Foram estudadas onze diferentes condições de operação para o sistema de pirólise montado neste trabalho. Um panorama geral das melhores condições para a produção de bio-óleo pode ser observado na Tabela 8. Nesta tabela os diferentes experimentos, com suas condições de operação, foram organizados em ordem decrescente de seus respectivos rendimentos de bio-óleo em base úmida.

Tabela 8 - Condições estudadas organizadas por rendimento

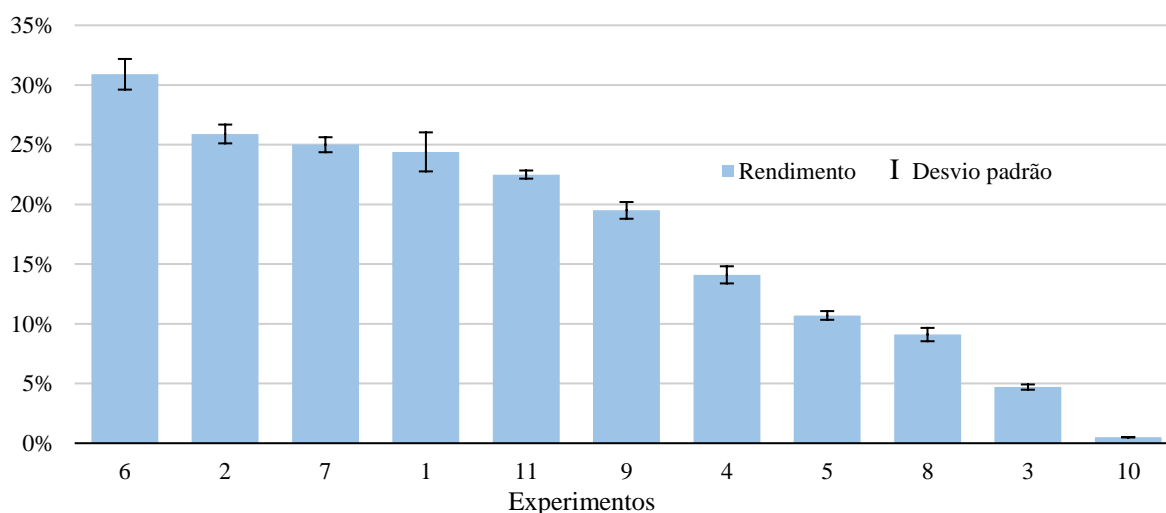
Rendimento	Exper.	MA (g)	MO (g)	MC (g)	QCO ₂ (l/min)	Potência
30,9 %	6	25,00	25,00	10%	1	100%
25,9 %	2	25,00	25,00	20%	0	100%
25,0 %	7	25,00	25,00	0%	1	100%
24,4 %	1	25,00	25,00	20%	1	100%
22,5 %	11	50,00	0,00	20%	1	100%
19,5 %	9	33,33	16,66	20%	1	100%
14,1 %	4	25,00	25,00	20%	1	70%
10,7 %	5	25,00	25,00	20%	1	50%
9,1 %	8	16,66	33,33	20%	1	100%
4,7 %	3	25,00	25,00	20%	4	100%
0,5 %	10	0,00	50,00	20%	1	100%

Legenda: Rendimento em % base úmida. MA = massa média de casca de arroz, MO = massa média de óleo de soja, MC = massa média de carvão vegetal, QCO₂ = vazão de gás de arraste.

Fonte: Autor (2019).

Os resultados da Tabela 8 podem ser observados na Figura 36, organizados da esquerda para a direita do maior para o menor rendimento.

Figura 36 - Comparação entre os rendimentos da produção de bio-óleo



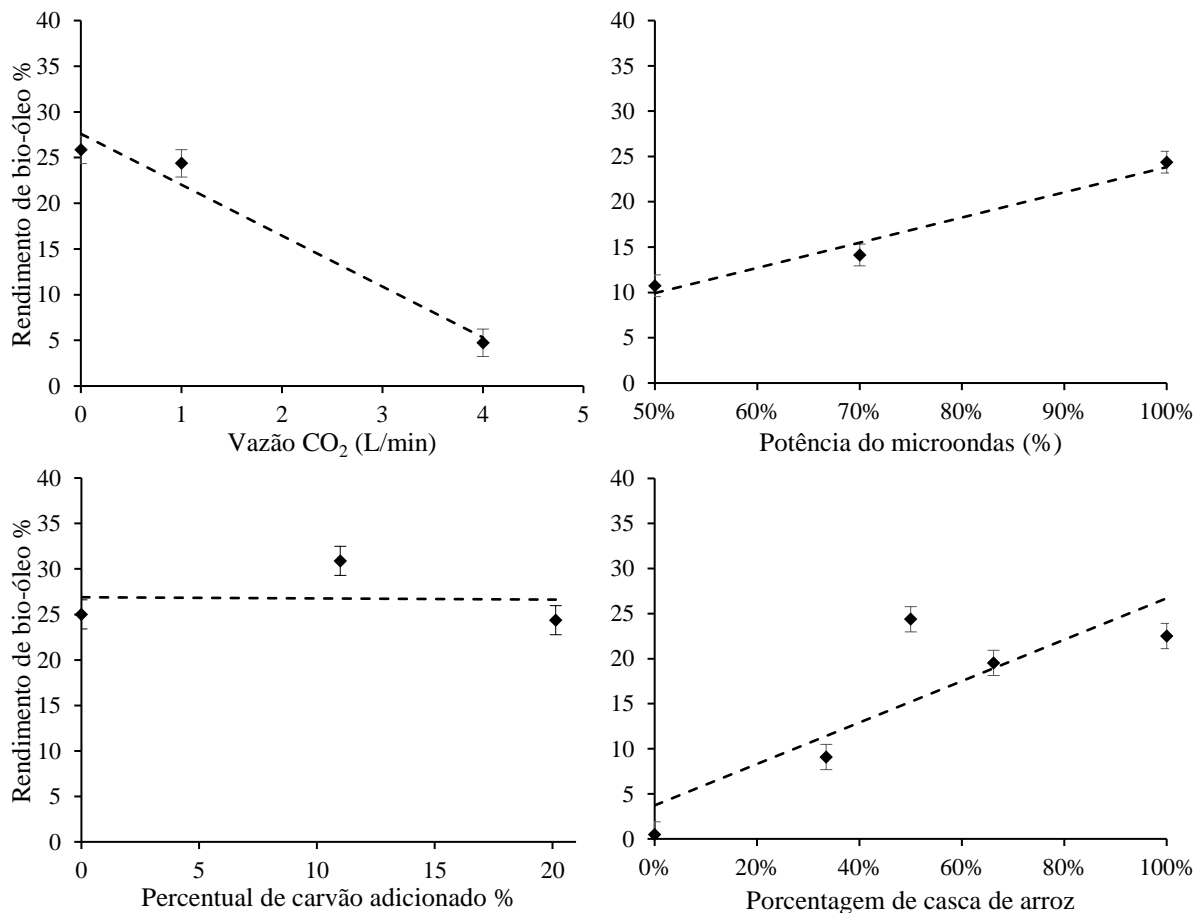
Fonte: Autor (2019).

Nessa figura é possível verificar que o experimento que obteve maior rendimento foi o identificado pelo número 6, com 30,9%. Os experimentos 2, 7 e 1 apresentam-se com certa similaridade, e é possível concluir que são equivalentes através do resultado da análise de

variância ANOVA com 95% de confiança (valor-p obtido de $0,23 > 0,05$, logo a hipótese nula de similaridade não pode ser rejeitada).

É possível observar, através da Figura 37, o comportamento da variável resposta (rendimento de bio-óleo) em função de cada uma das variáveis independentes (Vazão de CO₂, Potência do micro-ondas, Percentual de carvão adicionado e Porcentagem de casca de arroz). Nessa figura, pode-se observar, novamente, que a condição que mais produziu bio-óleo foi utilizando 1 L/min de Vazão de CO₂, potência do micro-ondas em 100%, 5% de carvão adicionado e 1:1 de casca de arroz e óleo de soja. Nessas condições a produção de bio-óleo atingiu 30,9% de conversão em base úmida, que é um resultado que está de acordo com o esperado para a pirólise lenta, que é o caso deste trabalho (SHARMA, et al., 2015).

Figura 37 - Gráficos de resultados



Fonte: Autor (2019).

Os resultados obtidos e apresentados na Figura 37 são úteis para uma análise preliminar do comportamento do sistema, considerando que este foi concebido e montado em um espaço curto de tempo e apenas avaliado de forma preliminar neste estudo. A avaliação mais

aprofundada do comportamento das variáveis, com um sistema otimizado em suas diferentes etapas, é essencial para uma melhor compreensão da operação do sistema de pirólise por micro-ondas e obtenção das informações necessárias para a avaliação do potencial de *scale-up*.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi desenvolvido com sucesso um sistema de pirólise em bateladas de pequena escala utilizando micro-ondas como fonte de aquecimento, com baixo custo de execução. Foram realizados experimentos para avaliar a influência de algumas variáveis de operação sobre o rendimento de bio-óleo. Quatro variáveis foram avaliadas, sendo elas a vazão de gás de arraste, a potência do micro-ondas, a proporção de absorvedor de micro-ondas adicionado e a composição da mistura em diferentes frações de duas biomassas diferentes, o óleo de soja, utilizado como substituto para o óleo de fritura, e a casca de arroz.

Verificou-se, através dos experimentos realizados, que as variáveis que mais influenciaram no rendimento de óleo, nas condições estudadas, foram a potência do micro-ondas e a proporção de casca de arroz e óleo. O rendimento máximo obtido foi da ordem de 30,9% em base úmida, utilizando 1 L/min como vazão de CO₂, 100% (700 W) de potência do micro-ondas, 5 g (10% do total de biomassa) de absorvedor de micro-ondas e proporção de casca de arroz e óleo de soja em 1:1 (25 g de cada).

Verificou-se também que a fase apolar do bio-óleo obtido possui elevado poder calorífico, aproximadamente 34,25 MJ/kg, o que é uma característica que demonstra seu potencial de aplicação como combustível de origem renovável. Além disso, a análise do seu espectro de infravermelho permitiu constatar que o bio-óleo possui moléculas de variadas características, podendo conter substâncias de interesse para a indústria química. As características obtidas ressaltam um aspecto muito importante no processo de pirólise que é a necessidade do refino do bio-óleo.

Foi possível confirmar com este trabalho o potencial de aplicação da pirólise como processo alternativo para a produção de combustíveis. Também se constatou que as micro-ondas são uma alternativa promissora como fonte de aquecimento para a pirólise. Além disso, as micro-ondas, devido as suas características, parecem ser uma alternativa em potencial para diversos outros setores da pesquisa e da indústria. Este trabalho apresentou-se, então, como um primeiro passo no estudo da aplicação das micro-ondas como alternativa de tecnologia para processos químicos no contexto do curso de Engenharia Química da UNISC, pois o sistema que aqui foi implementado pode servir como base para outros estudos aplicados à diferentes processos.

Foi possível perceber com este trabalho como é complexa a implementação e operação de processos de transformação de biomassa. No sistema, aqui desenvolvido de maneira inicial e com recursos limitados, muito precisa ainda ser melhorado. Otimizações nas diferentes etapas do processo, desde programação de aquecimento, melhorias nos materiais utilizados, entre

outros diversos aspectos. Mas, apesar das dificuldades, a pesquisa mostrou-se satisfatória no sentido de que o sistema foi implementado e avaliado, e agora está disponível para que pesquisas subsequentes sejam realizadas e o conhecimento científico na área de energias renováveis, e na Engenharia Química como um todo, continue progredindo.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Nesta seção serão citadas algumas sugestões de atividades que podem complementar os conhecimentos obtidos neste trabalho ou serem desenvolvidas a partir dele.

- Desenvolver um sistema de monitoramento e controle de temperatura; neste trabalho não foi avaliada a variável temperatura devido à falta de um método confiável de medição dentro do orçamento. A sugestão do autor é a utilização de uma sonda de infravermelho ou outro método aplicável a sistemas de micro-ondas (KAPPE, et al., 2012), juntamente com um sistema de controle do aquecimento, que permita programação de temperatura.
- Substituição do reator e das conexões por vidrarias de quartzo feitas sob medida; esta melhoria visa otimizar os materiais para operação em temperaturas elevadas.
- Produção de bio-óleo utilizando biomassa seca e outros tipos de biomassas.
- Melhoria geral dos parâmetros de operação visando atingir as condições de pirólise rápida (máximo rendimento de líquidos).
- Análise mais detalhada dos produtos produzidos (cromatografia e outras análises físico-químicas).
- Monitoramento da evolução do envelhecimento do bio-óleo; o bio-óleo tem suas características alteradas durante o seu período de armazenamento, por isso pode ser interessante um estudo dessas alterações ao longo do tempo.
- Usar injeção de gás aquecido no meio reacional; neste trabalho utilizou-se gás de arraste sem aquecimento, o que pode ter influenciado as taxas de reação. Sugere-se a utilização de gás inerte a temperatura próxima da temperatura interna do reator para não influenciar na dinâmica das reações.
- Modificar a cavidade de micro-ondas para melhor focalizar as ondas no meio reacional; otimizar a distribuição de aquecimento no reator transformando o sistema atual em um sistema de micro-ondas monomodo (ondas focalizadas) em lugar de uma cavidade com vários modos distribuídos. Mais informações em (STADLER, et al., 2002).
- Estudar o uso de catalisadores juntamente com a biomassa na reação; diversos estudos sugerem o potencial de utilização de substâncias que auxiliam na reação de pirólise, seja aumentando a eficiência na produção de bio-óleo em volume ou em qualidade (MORGAN JR., et al., 2017).
- Estudar o *upgrade* do bio-óleo produzido; aplicar processos de separação como a destilação fracionada, craqueamento catalítico, outros tipos de catálise ou reações visando a melhoria das características o bio-óleo (XIU, et al., 2012).

- Avaliar as propriedades do biochar (carvão) produzido e também dos gases não condensáveis, visando encontrar possíveis aplicações para estes subprodutos.

REFERÊNCIAS

- ABEDIN, Risat e DAS, Himadry Shekhar. 2014. Electricity from Rice Husk: A Potential Way to Electrify Rural Bangladesh. *International Journal of Renewable Energy Research*. 2014, Vol. 4, 3.
- ABIDIN, Sumaiya Zainal. 2012. *Production of Biodiesel from Used Cooking Oil (UCO) using Ion Exchange Resins as Catalysts*. [Doctoral Thesis] Loughborough : Loughborough University, 2012. Disponível em <<https://dspace.lboro.ac.uk/2134/10276>> Acesso em 24/11/18..
- ABIFA, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FUNDIÇÃO. 2003. *CEMP 081 – Determinação da Distribuição Granulométrica*. São Paulo : ABIFA, 2003.
- ABNT, ASSOCIACAO BRASILEIRA DE NORMAS TECNICAS. 1986. *NBR NM 8112: Carvão vegetal - Análise imediata - Método de ensaio*. Rio de Janeiro : s.n., 1986.
- ADAM, Mohamed A.B. 2017. *Understanding microwave pyrolysis of biomass materials*. [PhD thesis] Nottingham : University of Nottingham, 2017. Disponível em <<http://eprints.nottingham.ac.uk/41301/1/Full%20Thesis%20final.pdf>> Acesso em 07/12/18..
- AKHTAR, J. e AMIN, N. A. S. 2012. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012, Vol. 16, 7.
- ANTAL, M.J., et al. 1983. Design and operation of a solar fired biomass flash pyrolysis reactor. *Solar Energy*. 1983, Vol. 30, 4.
- ASTM, American Society for Testing and Materials. 2017. *ASTM D240-17: Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter*. West Conshohocken : ASTM, 2017.
- AZDUWIN, K., et al. 2015. Microwave Assisted Pyrolysis of Rice Husk in the Presence of Eco Friendly Microwave Absorber in Producing Bio-Oil. *Advanced Materials Research*. 2015, 1125.
- BANSAL, N. P. e DOREMUS, R. H. 1986. *Handbook of Glass Properties*. New York : Academic Press, 1986. 0-12-078140- 9.
- BRIDGEWATER, A. V. 2011. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*. 2011, Vol. 38.
- . 1999. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1999, Vol. 51, 1-2.
- BRITO, J. O. 1990. Carvão vegetal no Brasil: gestões econômicas e ambientais. *Estudos Avançados*. Maio/agosto, 1990, Vol. 4, 9.
- CHANG, Yu-Fong, et al. 2015. Microwave co-pyrolysis of sewage sludge and rice straw. *Energy*. 2015, Vol. 87.

- CHAPMAN, S. Jonathan, HEWETT, David P. e TREFETHEN, Lloyd N. 2015. Mathematics of the Faraday Cage. *Society for Industrial and Applied Mathematics Review*. 2015, Vol. 57, 3.
- CHEN, G., et al. 2014. Co-pyrolysis of corn cob and waste cooking oil in a fixed bed. *Bioresource Technology*. 2014, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech>.
- DEMIRBAS, A. 2008. Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels. *Fuel*. 2008, 87.
- DEWANTO, Muhammad Andry Rizki, et al. 2017. Catalytic and Thermal Cracking Processes of Waste Cooking Oil for Bio-gasoline Synthesis . *American Institute of Physics Conference Proceedings*. 2017, Vol. 1823, doi: 10.1063/1.4978172.
- DICKERSON, T. e J., SORIA. 2013. Catalytic Fast Pyrolysis: A Review . *Energies* . 2013, Vol. 6, 514-538; doi:10.3390/en6010514 .
- DINIZ, J., et al. 2004. Poder calorífico da casca de arroz, caroço de pêssego, serragem de eucalipto e de seus produtos de pirólise. *Ciência e Natura*. 2004, 26.
- DOMÍNGUEZ, A., et al. 2007. Conventional and microwave induced pyrolysis of coffee hulls for the production of a hydrogen rich fuel gas. *Journal of Analytic and Applied Pyrolysis*. 2007, Vol. 79.
- DOS SANTOS ANTUNES, E. M. 2017. *Investigations on biochar production from biosolids via microwave assisted pyrolysis and its potential applications*. [PhD Thesis] Townsville : James Cook University, 2017.
- EFOMAH, A. N. e GBABO, A. 2015. The Physical, Proximate and Ultimate Analysis of Rice Husk Briquettes Produced from a Vibratory Block Mould Briquetting Machine. *IJISSET - International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology*. 2015, Vol. 2, 5.
- Embrapa. 2018. *Visão 2030 - O Futuro da Agricultura Brasileira*. Brasília : Embrapa, 2018. p. 214.
- FAN, Liangliang, et al. 2017. Fast microwave-assisted catalytic co-pyrolysis of lignin and low-density polyethylene with HZSM-5 and MgO for improved bio-oil yield and quality. *Bioresource Technology*. 2017, Vol. 225.
- FASSINOU, W. F., et al. 2010. Fatty acids composition as a means to estimate the high heating value (HHV) of vegetable oils and biodiesel fuels. *Energy*. 2010, Vol. 35.
- FÁVARO, S. L., et al. 2010. Chemical, morphological, and mechanical analysis of rice husk/post-consumer polyethylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2010, Vol. 41.
- FEIX, R. D., LEUSIN JÚNIOR, S. e AGRANONIK, C. 2017. *Painel do agronegócio no Rio Grande do Sul - 2017*. Porto Alegre : FEE, 2017.
- FERNANDES, I. J., et al. 2015. Caracterização do resíduo industrial casca de arroz com vistas a sua utilização como biomassa. *6º Fórum Internacional de Resíduos Sólidos*. 2015.

- FRÉTY, Roger, et al. 2011. Cracking and hydrocracking of triglycerides for renewable liquid fuels: alternative processes to transesterification. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2011, vol.22 no.7 São Paulo July 2011.
- GARCIA-NUNEZ, J. A., et al. 2017. Historical Developments of Pyrolysis Reactors: A Review. *Energy and Fuels*. 2017, 31.
- GOLDENBERG, José e COELHO, Suani Teixeira. 2004. Renewable energy—traditional biomass vs. modern biomass. *Energy Policy*. 2004, Vol. 32, 6, pp. 711-714.
- GOYAL, H. B., SEAL, D. e SAXENA, R. C. 2008. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. February, 2008, Vol. 12, pp. 504-517.
- GRUNDAS, Stanislaw. 2011. *Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials*. Rijeka : InTech, 2011. 978-953-307-522-8.
- GUEDES, Raquel Escrivani, S., LUNA Aderval e Rodrigues, TORRES Alexandre. 2018. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2018.
- HARWARDHAN, K. e UPADHYAY, K. 2017. Effective Utilization of Agricultural Waste: Review. *Journal of Fundamentals of Renewable Energy and Applications*. 2017, Vol. 7, 5.
- HASSANAB, H., LIMA, J.K. e HAMEEDA, B.H. 2016. Recent progress on biomass co-pyrolysis conversion into high-quality bio-oil. *Bioresource Technology*. 2016, Vol. 221.
- HAUCK, H. S. 1970. Design Considerations for Microwave Oven Cavities. *IEEE Transactions on Industry and General Applications*. Janeiro/Fevereiro, 1970, Vol. 6.
- HAWASH, S. I., FARAH, J. Y. e EL-DIWANI, G. 2017. Pyrolysis of agriculture wastes for bio-oil and char production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2017, Vol. 124.
- ICNIRP, International Commission on Non-Ionizing Radiation Protection. 1998. Guidelines For Limiting Exposure To Time-Varying Electric, Magnetic, And Electromagnetic Fields (Up To 300 Ghz). *Health Physics*. 4, 1998.
- JACOBSON, K., MAHERIA, K. C. e DALAI, A. K. 2013. Bio-oil valorization: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. July, 2013, Vol. 23.
- JANURI, Zakiuddin, et al. 2015. Microwave assisted pyrolysis (MAP) of automotive paint sludge (APS). *Jurnal Teknologi*. 2015.
- JI-LI, Z. 2007. Bio-oil from fast pyrolysis of rice husk: Yields and related properties and improvement of the pyrolysis system. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. August, 2007, Vol. 80, 1.
- JONES, D.A., et al. 2002. Microwave heating applications in environmental engineering—a review. *Resources, Conservation and Recycling*. 2002, Vol. 34, 2.
- KAPPE, C. Oliver, STADLER, Alexander e DALLINGER, Doris. 2012. *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*. Weinheim : WILEY-VCH, 2012. 978-3-527-64785-9.

- KHARKOVSKY, S. N. e HASAR, U. C. 2003. Measurement of mode patterns in a high-power microwave cavity. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*. 2003, Vol. 52, 6.
- KITCHEN, Ronald. 2001. *RF and Microwave Radiation Safety Handbook*. Oxford : Newnes, 2001.
- KULKARNI, M. G., DALAY A. K. 2006. Waste Cooking Oils As An Economical Source for Biodiesel: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2006, Vol. 45, (9), 2901–2913. doi:10.1021/ie0510526.
- LAGO, S. M. S., DA ROCHA JÚNIOR, W. F. 2017. O óleo de fritura residual como matéria-prima para a produção de biodiesel, tendo como pontos de coleta estabelecimentos de ensino. *Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental*. abr/set, 2017, Vol. 6, 1.
- LAM, S. S. e CHASE, H. A. 2012. Review on Waste to Energy Processes Using Microwave Pyrolysis. *Energies*. 2012, 5.
- LAM, S. S., et al. 2016. Recovery of diesel-like fuel from waste palm oil by pyrolysis using a microwave heated bed of activated carbon. *Energy*. 2016, Vol. 115.
- LAM, Su Shiung, et al. 2017. Microwave-assisted pyrolysis with chemical activation, an innovative method to convert orange peel into activated carbon with improved properties as dye adsorbent. *Journal of Cleaner Production*. 2017, Vol. 162.
- LINCOLN, James. 2019. An improved technique for visualizing microwave wavelengths in microwave ovens. *The Physics Teacher* 57, 271. 2019.
- LORENZETT, Daniel Benitti, NEUHAU, Mauricio e SCHWAB, Natalia Teixeira. 2012. Gestão de resíduos e a indústria de beneficiamento de arroz. *Revista Gestão Industrial*. 2012, Vol. 8, 1.
- MAHMUDUL, H.M., HAGOS, F.Y., et al. 2017. Production, characterization and performance of biodiesel as an alternative fuel in diesel engines – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017, Vol. 72.
- MARAFON, Anderson Carlos, et al. 2016. *Uso da biomassa para a geração de energia*. 1ª. Aracaju : Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2016. 1678-1953.
- MASON, P. E., et al. 2016. Comparative Study of the Thermal Conductivity of Solid Biomass Fuels. *Energy Fuels*. 2016, Vol. 30.
- MENÉNDEZ, J.A., et al. 2010. Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Processing Technology*. 2010, Vol. 91, 1.
- MERCADO FÍSICO RURAL. 2019. Mercado Físico Rural - Anúncios de produtos rurais e agropecuários. *Site do Mercado Físico Rural*. [Online] MF Rural, 17 de 06 de 2019. [Citado em: 17 de 06 de 2019.] <https://www.mfrural.com.br/>.
- MEREDITH, R. 1998. *Engineers' Handbook of Industrial Microwave Heating*. Londres, UK : The Institution of Electrical Engineers, 1998.

- MIGUEL, Ana Carolina Almeida, et al. 2008. Aproveitamento agroindustrial de resíduos sólidos provenientes do melão minimamente processado. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. jul.-set. de 2008, Vol. 28, 3, pp. 733-737.
- MOHAMED, M. A., et al. 2017. Biofuel Production from Used Cooking Oil Using Pyrolysis Process. *International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology (IJRASET)*. 2017, Vol. 5, 6.
- MOHAN, Dinesh, Pittman Jr., Charles U. e Steele, Philip H. 2006. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*. 2006, Vol. 20, pp. 848-889.
- MORGAN JR., Hervan Marion, et al. 2017. A review of catalytic microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass for value-added fuel and chemicals. *Bioresource Technology*. 2017, Vol. 230.
- NARVAEZ, R., BLANCHARD, R. and MENA, A. 2013. Use of rice crops waste for energy production in Ecuador. *Energy and Power*. 2013, 3.
- NESS, James e MOGHTADERI, Behdad. 2007. *Coal-Biomass Cofiring Handbook*. s.l. : Cooperative Research Centre for Coal in Sustainable Development, 2007.
- NGO, H. L., et al. 2011. Efficient Two-Step Synthesis of Biodiesel from Grease. *Energy & Fuels*. 2011, Vol. 22, Disponível em <doi:10.1021/ef700343b>. Acesso em 24/11/18.
- Pesevski, Mile D., et al. 2010. Possibilities for utilization of tobacco stems for production of energetic briquettes. *Journal of Agricultural Sciences*. 2010, Vol. 55, pp. 45-54.
- PREFEITURA DE SANTA CRUZ DO SUL. 2013. *Plano Municipal de Gestão Integrada de Resíduos Sólidos*. [Documento] Santa Cruz do Sul : Secretaria de meio Ambiente, Saneamento e Sustentabilidade, 2013. Disponível em <<http://www.santacruz.rs.gov.br/download2017/meioambiente/Plano%20Municipal%20de%20Gestao%20Integrada%20de%20Residuos%20Solidos%20de%20Santa%20Cruz%20do%20Sul-RS.pdf>> Acesso em 24/11/18..
- QI, Zhang, et al. 2007. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conversion and Management*. January, 2007, Vol. 48, 1.
- ROSENHAIM, Raul. 2009. *Avaliação das Propriedades Fluido-dinâmicas e Estudo Cinético por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) de Biodiesel Etilico Derivado de Óleo de Fritura Usado*. [Tese de Doutorado] João Pessoa : Universidade Federal da Paraíba. Programa de Pós-Graduação em Química , 2009. <http://www.quimica.ufpb.br/ppgq/contents/documentos/teses-e-dissertacoes/teses/2009/Tese_Raul_Rosenhaim.pdf/@@download/file/Tese_Raul_Rosenhaim.pdf> Acesso em 23/11/18.
- SAGAN, Carl. 1998. *Bilhões e Bilhões: reflexões sobre vida e morte na virada do milênio*. [trad.] Rosaura Eicheberg. São Paulo : Companhia das Letras, 1998.
- SALEMA, Arshad Adam e ANI, Farid Nasir. 2011. Microwave induced pyrolysis of oil palm biomass. *Bioresource Technology*. 102, 2011.

- SCHANDL, Heinz, et al. 2016. Decoupling global environmental pressure and economic growth: scenarios for energy use, materials use and carbon emissions. *Journal of Cleaner Production*. 2016, Vol. 132.
- SCHUAB, A. W., et al. 1988. Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1988, Vol. 65, 1781–1786. doi:10.1007/bf02542382.
- SCHWAB, A. W., et al. 1987. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. *Fuel*. October, 1987, Vol. 66.
- SHARMA, Abhishek, PAREEK, Vishnu e ZHANG, Dongke. 2015. Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies. *Volume 50, October 2015, Pages 1081-1096*. 2015, Vol. 50.
- SMITH, C. Wayne and DILDAY, Robert H. 2003. *Rice: origin, history, technology, and production*. Hoboken : John Wiley & Sons, 2003. 0-471-34516-4.
- SORIAS, J. A. 2010. Unlocking hydrocarbons from biomass. *Agroborealis*. 2010, Vol. 41, 1.
- STADLER, Alexander, et al. 2002. Microwave-enhanced reactions under open and closed vessel conditions. A case study. *Tetrahedron*. 2002, Vol. 58, 16.
- STEYN-ROSS, A. e RIDDELL, A. 1990. Standing waves in a microwave oven. *The Physics Teacher* 28, 474. 1990.
- TSAI, W. T., LEE, M. K. e CHANG, Y. M. 2007. Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions. *Bioresource Technology*. 2007, Vol. 98, 1.
- U.S. Energy Information Administration. 2017. *International Energy Outlook 2017*. [Documento] 2017.
- United Nations Development Program. 2000. *World Energy Assessment*. Washington, D.C. : Communications Development Incorporated, 2000.
- WHITE, J. E., CATALLO, W. J. e LEGENDRE, B. L. 2011. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2011, Vol. 91, 1–33. doi:10.1016/j.jaap.2011.01.004.
- XIU, Shuangning e SHAHBAZI, Abolghasem. 2012. Bio-oil production and upgrading research: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012, Vol. 16, 7.
- YANG, Zixu, KUMAR, Ajay e HUHNE, Raymond L. 2015. Review of recent developments to improve storage and transportation stability of bio-oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015, Vol. 50.
- ZHANG, Yaning, et al. 2017. Microwave-Assisted Pyrolysis of Biomass for Bio-Oil Production. [A. do livro] Mohamed SAHMER. *Pyrolysis*. Rijeka : InTech, 2017.
- ZHAO, L., CHEN, X. e ONG, C. K. 2008. Visual observation and quantitative measurement of the microwave absorbing effect at X band. *Review of Scientific Instruments* 79, 124701. 2008.

ZHOU, Yue, et al. 2017. Fast microwave-assisted catalytic co-pyrolysis of straw stalk and soapstock for bio-oil production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2017, Vol. 124.