

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Mariangela Bruch Dos Santos

**AVALIAÇÃO DO EMPREGO DA RADIAÇÃO MICRO-ONDAS PARA A PIRÓLISE
DE CASCA DE ARROZ E OBTENÇÃO DE PRODUTOS COM MAIOR VALOR
AGREGADO**

Santa Maria, RS
2024

Mariangela Bruch dos Santos

**AVALIAÇÃO DO EMPREGO DA RADIAÇÃO MICRO-ONDAS PARA A PIRÓLISE
DE CASCA DE ARROZ E OBTENÇÃO DE PRODUTOS COM MAIOR VALOR
AGREGADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, **Área de Concentração em Química Analítica**, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Química**

Santa Maria, RS
2024

dos Santos, Mariangela

Avaliação do Emprego da Radiação Micro-Ondas para a Pirólise de Casca de Arroz e Obtenção de Produtos com Maior Valor Agregado. / Mariangela dos Santos.- 2024.

55 p.; 30 cm

Orientador: Cezar Augusto Bizzi

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, RS, 2024

1. Pirólise. Radiação micro-ondas. Biomassa. Bio-óleo. Biocarvão. Valor Agregado. I. Bizzi, Cezar Augusto II. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, MARIANGELA DOS SANTOS, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Dissertação) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

**AVALIAÇÃO DO EMPREGO DA RADIAÇÃO MICRO-ONDAS PARA A PIRÓLISE
DE CASCA DE ARROZ E OBTENÇÃO DE PRODUTOS COM MAIOR VALOR
AGREGADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, **Área de Concentração em Química Analítica**, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Química**

Aprovado em 28 de março de 2024

Cezar Augusto Bizzi, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)

Francisco Cunha da Rosa, Dr. (IFRS)

Rochele Sogari Picoloto, Dr^a (UFSM)

Santa Maria, RS
2024

RESUMO

AVALIAÇÃO DO EMPREGO DA RADIAÇÃO MICRO-ONDAS PARA A PIRÓLISE DE CASCA DE ARROZ E OBTENÇÃO DE PRODUTOS COM MAIOR VALOR AGREGADO

AUTORA: Mariangela Bruch dos Santos
ORIENTADOR: Cezar Augusto Bizzi

No presente trabalho foi utilizado um sistema de pirólise aquecida por radiação micro-ondas para a produção de bio-óleo, biocarvão e biogás à partir da casca de arroz. Para o processo de conversão foi empregado um forno de micro-ondas doméstico, cuja cavidade foi adaptada para permitir a entrada de um reator de quartzo e realização da pirólise. Durante o processo, o sistema foi purgado com gás argônio. Para condensar o óleo foi usado uma serpentina de alumínio em banho de gelo. O bio-óleo foi recolhido em um balão enquanto os gases formados passavam por um lavador de gases e foram liberados para a atmosfera. O biocarvão, restante no reator após o processo de pirólise, foi recolhido. Para absorver a energia micro-ondas e aquecer o reator de pirólise foram utilizados acessórios de carbeto de silício empilhados ao redor do reator, tudo dentro da cavidade do micro-ondas. Para tanto, foram avaliadas o tempo de pirólise (10, 15 e 20 min) e temperatura (500, 600 e 700 °C). Os melhores rendimentos foram obtidos com a temperatura de 500 °C e 10 min de pirólise, sendo alcançados valores de $58,4 \pm 1,0$ %, $40,2 \pm 4,1$ % e $3,7 \pm 2,8$ % de bio-óleo, biocarvão e biogás, respectivamente. Após isso, o bio-óleo e o biocarvão foram caracterizados. Para o bio-óleo foi determinado o teor de água, a acidez, metais e informações estruturais utilizando espectroscopia no infravermelho. Para o biocarvão foi determinada a umidade, metais e informação estrutural com emprego espectroscopia no infravermelho. Além disso, a condição selecionada por apresentar o melhor desempenho com o sistema assistido por micro-ondas (500 °C, 10 min de pirólise) foi aplicada em um pirolisador de leito fixo com aquecimento convencional a fim de comparar os rendimentos. Com isso foi obtido $28,9 \pm 3,0$ %, $33,0 \pm 10,0$ % e $38,0 \pm 7,4$ % de bio-óleo, biocarvão e biogás respectivamente, mostrando que o sistema com aquecimento micro-ondas foi mais eficiente para a produção de bio-óleo e biocarvão do que o sistema com aquecimento convencional.

Palavras chaves: Pirólise. Radiação micro-ondas. Biomassa. Bio-óleo. Biocarvão. Valor Agregado.

ABSTRACT
**EVALUATION OF THE USE OF MICROWAVE RADIATION FOR THE PYROLYSIS
OF RICE HUSK TO OBTAIN VALUE ADDED PRODUCTS**

AUTHOR: Mariangela Bruch dos Santos
ADVISOR: Cezar Augusto Bizzi

In the present study a microwave-assisted pyrolysis system was used for the production of bio-oil, biochar, and biogas using rice husk as raw material. A domestic microwave oven was employed, whose cavity was adapted allowing a quartz reactor passing through it. Argon gas was purged into the system during the process. An aluminum coil immersed in an ice bath was used to condense the oil. The oil was collected in a flask while the gaseous products passed through a gas scrubber before to be released into the atmosphere. The biochar remaining in the reactor after the pyrolysis process was collected. Silicon carbide accessories stacked in the microwave cavity were used to absorb microwave energy and heat the pyrolysis reactor. The pyrolysis time (10, 15, and 20 min) and temperature (500, 600, and 700 °C) were evaluated. The best yields were obtained at 500 °C and 10 minutes of pyrolysis, with values of $58.4 \pm 1.0\%$, $40.2 \pm 4.1\%$, and $3.7 \pm 2.8\%$ of bio-oil, biochar, and biogas, respectively. The bio-oil and biochar were then characterized. The bio-oil was analyzed for water content, acidity, metals, and structural information using infrared spectroscopy. For the biochar, moisture content, metals, and structural information were evaluated. Furthermore, the best performance for the microwave-assisted pyrolysis (500 °C, 10 min of pyrolysis) was applied in a fixed-bed pyrolyzer with conventional heating to compare the yields. This resulted in $28.9 \pm 3.0\%$, $33.0 \pm 10.0\%$, and $38.0 \pm 7.4\%$ of bio-oil, biochar, and biogas respectively, showing that the proposed microwave-assisted domestic system is more efficient for the production of bio-oil and biochar than the conventional heating system.

Keywords: Pyrolysis. Microwave radiation. Biomass. Bio-oil. Charcoal. Value Added.

LISTA DE FIGURA

- Figura 1-Perfis de aquecimento da MAP nos tempos de A) 10, B) 15 e C) 20min,nas temperaturas de 500, 600 e 700 °C33**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 2 - Rendimento de bio óleo, bio carvão e bio gás produzido durante a MAP nos tempos avaliados (10,15 e 20 min) na temperatura de 500 (A), 600 (B) e 700 °C (C)...34
- Figura 3- Resultados de acidez nos bio óleos produzidos, nos tempos de 10, 15 e 20 min nas temperaturas de A) 500, B) 600 e C) 700 °C.36
- Figura 4- Teor de água da fase aquosa (barra laranja) e fase oleosa (barra verde) dos bio óleos produzidos nos tempos de 10, 15 e 20 minutos nas temperaturas de A) 500 °C, B) 600 °C e C) 700 °C.....38
- Figura 5 - Espectros na região do infravermelho (FT-IR) obtidos para os bio óleos produzidos em todas as condições avaliadas (500, 600 e 700 °C com tempo de MAP de 10, 15 e 20 min).....39
- Figura 6 - Espectro FT-IR para os bio carvões produzidos em todas as condições avaliadas (500, 600 e 700 °C em 10, 15 e 20 min) e para a biomassa in natura (matéria-prima).....40
- Figura 7 – Comparação entre os perfis de temperaturas obtidos pelos sistemas de pirólise com aquecimento convencional e por MAP.....42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros operacionais utilizados na ICP OES para determinação de metais nas amostras de bio-óleo e de biocarvão.	25
Tabela 2 – Rendimento de cada bioproduto obtido na MAP de casca de arroz	34
Tabela 3 - Teor de água nos bio óleos produzidos, determinado nas fases aquosas e oleosas, nos tempos de 10,15 e 20 minutos para as temperaturas de 500, 600 e 700 °C.	37
Tabela 4 - Determinação elementar nos produtos obtidos pela MAP de casca de arroz com emprego de ICP OES. Resultados apresentados como média \pm desvio padrão (n = 3).	40
Tabela 5 - Comparação entre os rendimentos dos bio produtos obtidos pela pirólise convencional e pela MAP.	43
Tabela 6- Figuras de mérito do sistema MAP proposto.....	43

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho Por Transformada de Fourier, do inglês *Fourier-transform infrared spectroscopy*.

MAP - Pirólise assistida por micro-ondas, do inglês *Microwave assisted Pyrolysis*

ICP OES - Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*

ICP MS - Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *Inductively coupled plasma mass spectrometry*

MEV - Microscopia eletrônico de varredura

LNBR - Laboratório Nacionais de Biorrenováveis

CNPEM - Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1. ENERGIA E ALTERAÇÕES CLIMÁTICAS	14
2.2 BIOMASSA	14
2.3 MÉTODOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA	16
2.4 PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS A PARTIR DA PIRÓLISE DE BIOMASSA.....	17
2.5 MICRO-ONDAS	19
2.6 PIRÓLISE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS (MAP)	22
3. MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 INSTRUMENTAÇÃO	24
3.2 REAGENTES.....	26
3.3 AMOSTRA, PRÉ TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO	26
3.4 PIRÓLISE AQUECIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS.....	28
3.5 DETERMINAÇÃO DE ACIDEZ NO BIO-ÓLEO	29
3.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA NO BIO-ÓLEO POR TITULAÇÃO KARL FISCHER.....	29
3.7 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS (BIO-ÓLEO E BIOCÁRVÃO) UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	29
3.8 DETERMINAÇÃO ELEMENTAR EM BIO-ÓLEO E BIO CÁRVÃO	30
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.	32
4 RESULTADOS.....	33
4.1 PIRÓLISE AQUECIDA POR MICRO-ONDAS	33
4.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE NO BIOCÁRVÃO PRODUZIDO	35
4.3 DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ TOTAL NO BIO-ÓLEO PRODUZIDO.....	35
4.4 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA NO BIO-ÓLEO PRODUZIDO.....	37
4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS (BIO-ÓLEO E BIOCÁRVÃO) UTILIZANDO ESPCTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	38
4.6 DETERMINAÇÃO ELEMENTAR	40
4.7 TEOR DE CINZAS E UMIDADE DA CASCA DE ARROZ	41
4.8 PIRÓLISE RÁPIDA COM AQUECIMENTO CONVENCIONAL.....	42
5. CONCLUSÃO	45
REFERÊNCIAS	47

1 INTRODUÇÃO

Biomassa é a denominação dada aos materiais, bem como os resíduos, provenientes de origem animal, vegetal ou de micro-organismo. Alguns exemplos são a madeira, resíduos provenientes da agricultura, componentes biodegradáveis, produtos comerciais e urbanos (HUANG, CHIEUEH E HUIKUAN,2013). Esses resíduos, ao serem utilizados como fonte de energia, estão ganhando destaque por viabilizarem a redução da dependência dos combustíveis fósseis, pois são renováveis e de baixo valor agregado. Além disso, contribuem para a redução dos impactos causados pela emissão de gases causadores do aquecimento global, bem como viabilizam a produção de combustíveis e produtos químicos úteis, de maior valor agregado, reduzindo o impacto ambiental (HOSSAIN, MATHUR E ROY, 2018).

Considerando as biomassas geradas no setor agroindustrial, o arroz é o segundo alimento mais produzido e consumido em escala global, sendo um grande gerador de resíduos e, portanto, biomassa. A produção desse alimento chega a 758 milhões de toneladas em países produtores, como Brunei, China e Índia. A indústria do arroz gera resíduos em grande quantidade, com destaque para a casca de arroz, que normalmente não passam por uma etapa de valorização (KAMIS et al, 2019). Dentre os subprodutos obtidos no beneficiamento do arroz, a casca é produzida em maior quantidade, correspondendo a aproximadamente 20% em peso do grão. Os principais constituintes da casca de arroz são substâncias orgânicas (70-80%), como celulose, hemicelulose e lignina. O restante são componentes que possuem composição variada, como sílica, álcalis e oligoelementos (HUANG et al., 2015).

A casca de arroz tem um alto poder calorífico (16.720 kJ/kg), sendo utilizada como combustível em caldeiras para a produção de energia por combustão direta ou por gaseificação (HUANG et al., 2015). No entanto essa queima gera novos resíduos, designados como cinzas de casca de arroz, que representam cerca de 25% do peso inicial da casca (HAITÃO, 2004).

Dentre os processos de conversão, a pirólise é um processo termoquímico amplamente utilizado no processamento de biomassa, no qual a biomassa é aquecida a altas temperaturas na ausência, ou em condições limitadas, de oxigênio. Durante a pirólise ocorre a decomposição térmica da biomassa, resultando na formação de

biocarvão, gases voláteis e líquidos pirolíticos. Esse processo apresenta vantagens significativas (HUANG et al, 2015). É uma técnica versátil que pode ser aplicada a diferentes tipos de biomassa, permitindo a conversão eficiente dos produtos com valor agregado. Além disso, a pirólise oferece uma redução considerável das emissões de gases de efeito estufa em comparação com a queima direta da biomassa. (YIN, 2012).

A pirólise, quando assistida por radiação micro-ondas, tem um aquecimento eficiente da matéria-prima (biomassa), pois as reações termoquímicas podem ocorrer rapidamente devido à natureza do aquecimento rápido como resultado da interação da radiação micro-ondas com a matéria. (HUANG et al, 2015). Comparando com as técnicas de aquecimento, os processos de micro-ondas apresentam uma série de vantagens, tais como a economia de tempo, maior eficiência de aquecimento, maior controle do processo de aquecimento e redução da quantidade de equipamentos. Além disso, também foi observado que a característica dos produtos obtidos, como as frações de gás e de óleo, são diferentes dos obtidos por aquecimento convencional em condições semelhantes. (MENÉNDEZ, DOMÍNGUEZ, FERNÁNDEZ, 2006).

Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo, estudar os efeitos da pirólise utilizando a casca de arroz como matéria prima na produção de óleo, carvão e gás em diferentes tempos e temperatura de processo, utilizando um reator aquecido por micro-ondas. Os produtos obtidos serão caracterizados a fim de compreender melhor a estrutura e composição desses materiais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo serão apresentados os aspectos referentes à biomassa e às fontes de conversões para produção de energia renovável. Ademais, serão apresentados e discutidos os produtos provenientes do processo de pirólise da casca de arroz assistida por micro-ondas, bem como a caracterização deles impacta na produção e qualidade dos bioprodutos.

2.1. ENERGIA E ALTERAÇÕES CLIMÁTICAS

A produção de energia é fundamental para o desenvolvimento econômico, pois é utilizada para satisfazer as necessidades humanas, além de viabilizar avanços tecnológicos. Devido as alterações climáticas e ambientais causadas pelo uso excessivo de combustíveis fósseis, faz-se necessário uma descarbonização no setor energético. (KIRIKKALELI et al, 2022). Políticas que tratam das alterações climáticas são de grande importância para diminuir e controlar os níveis de emissão de gases que são prejudiciais ao ambiente, como o CO e CO₂. (BANERJEE et. al, 2018). O avanço tecnológico no setor de energias renováveis tem se mostrado o caminho mais eficaz para a transformação energética e adoção de práticas ambientalmente amigáveis. (KIRIKKALELI et al, 2022).

As fontes de energia renováveis, chamadas de bioenergia, tem ajudado na redução das emissões de CO₂. Países como Noruega, Brasil, Colômbia, Nova Zelândia, Peru, Canadá, Suíça e Chile, juntos, representam metade da produção mundial de energia renovável. Em contrapartida, os Estados Unidos e a China são os que mais consomem energia, cerca de 40% a mais quando comparando aos outros países (MORO et al,2019).

Os biocombustíveis, por serem produzidos de fontes renováveis de matéria prima e não dependerem processos geológicos, não contribuem com o acréscimo dos gases do efeito estufa na atmosfera. O uso de biocombustíveis em processos de combustão representa a emissão de moléculas/gases constituídas de carbono que já está presente no ciclo do carbono. Com isso, mesmo que o uso de biocombustíveis resulte na emissão de CO₂ e CO, que é também observado pelo uso de combustíveis fósseis, os índices de carbono na atmosfera permanecem os mesmos e os impactos ambientais são amenizados. Além disso, o emprego de biocombustíveis contribui para diversificar a matriz energética e reduzir a dependência de reservas de petróleo e de carvão mineral. (KARMEGAM et al, 2022).

2.2 Biomassa

Alguns resíduos de indústria alimentícia e agroindustrial tem como destino a queima para produção de energia na forma de calor, quando não são utilizados como

fertilizando ou simplesmente descartados no meio ambiente. Esse é um dos motivos que leva a biomassa a ser considerada um dos recursos energéticos mais promissores para produção de biocombustíveis, por ser proveniente de plantas, animais ou derivados de processos antropogênicos como os resíduos agroindustriais e florestais. Nos últimos anos tornou-se uma das matérias primas mais empregadas e estudadas para produção de biocombustíveis. (LEE et al, 2022).

Dentre os mais variados tipos de biomassa, a de origem lignocelulósica, como o bagaço de cana-de-açúcar e a casca de arroz, tem recebido mais atenção e destaque. Esse tipo de biomassa é constituída, majoritariamente, por carboidratos, os quais ao passarem por processos químicos podem ser transformadas em energia renovável e insumos químicos. Além disso, a biomassa lignocelulósica é considerada um excelente recurso energético renovável, principalmente a biomassa de origem do resíduo agroindustrial, uma vez que é abundante e não representa competição com a matriz alimentícia humana. (DA SILVA; GONÇALVES; FREITAS,2016).

A biomassa lignocelulósica possui uma estrutura variada. Sua composição majoritária é de celulose, hemicelulose e lignina. Essas biomassas têm, de forma geral, sua composição de 10 a 25% de lignina, 20 a 30% de hemicelulose e 40 a 50% de celulose. Alguns exemplos nessa classe de materiais que podem ser citados são o sabugo de milho, a palha de cana-de-açúcar ou de milho, a casca de arroz, os talos e os bagaços. (ANWAR ZAHID, GULFRAZ MUHAMMAD, IRSHAD MUHAMMAD, 2014, LEE et al, 2022).

A celulose é o polímero natural mais abundante, representando a maior fonte de carbono natural disponível no meio ambiente. É um carboidrato que possui cadeias organizadas em microfibrilas cercada por uma matriz de lignina, extrativos inorgânicos e hemicelulose nas paredes celulares das plantas (FIGUEIRÊDO et al 2012). Já a lignina possui uma estrutura tridimensional, com função de cobrir as fibras da celulose e fornecer suporte e proteger as células. A hemicelulose é um heteropolímero formada por hexoses e pentoses, contendo ácidos de açúcares (ex: ácidos urônicos). Dependendo da sua natureza, pode ser composta por grande quantidade de xilana. Ela necessita de enzimas específicas para realização da hidrólise, devido à grande quantidade e diversidade de açúcares que existe em sua composição (LIMAYEM, RICKE ,2012).

Além da celulose, hemicelulose e lignina, alguns elementos como, nitrogênio, cálcio, potássio, silício e magnésio compõem os materiais lignocelulósicos em maior quantidade, considerados como elementos majoritários. Outros elementos como alumínio, enxofre, ferro, fósforo, cloro, sódio, manganês e titânio estão presentes em menor quantidade (MACEDO et.al 2023).

2.3 MÉTODOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA

O processo de conversão de biomassa visa a geração de um produto de maior valor agregado além de produção de energia com menores impactos ambientais. Esses produtos podem ser produzidos através de processos, químicos, térmicos e termoquímicos. (PIROTA et. al, 2015; LORA et. al 2012).

As transformações termoquímicas são divididas em gaseificação, combustão e pirólise. A combustão tem por objetivo produzir energia térmica, quando ocorre a queima da biomassa e aproveitamento do calor que é liberado. (SANTOS, CORRÊA E FRANÇA, 2019). A gaseificação, ocorre quando o combustível líquido ou sólido é convertido em gás e a oxidação acontece em elevadas temperaturas. Utilizando-se reatores gaseificadores, acontece a formação de um gás de síntese que pode ser aplicado em diferentes setores, como no setor de transporte e termoelétrico, bem como matérias-primas para diversos processos (BURATO, COSTA E GUERI, 2015). A gaseificação, transforma o material sólido ou líquido em gases que tem propriedade combustível. A gaseificação consiste na oxidação parcial da biomassa, com temperatura entre 800 e 1100 °C e pressão entre 20 e 33 bar. Na reação de oxidação o agente oxidante é o vapor da água, oxigênio e misturas do mesmo (LIMA, SILVA e SILVA, 2017). Outro processo comumente empregado é a pirólise, que é uma decomposição térmica na ausência de oxigênio. Sendo esse baseado na formação de produtos, como o bio-óleo, biogás e biocarvão, que são formados em quantidades relacionadas às características particulares de cada biomassa (TAPANES et al, 2018).

Processos bioquímicos também podem ser aplicados para geração de biocombustíveis, dentre eles pode ser mencionado a fermentação e a digestão anaeróbia (YANG et al.2019). Na digestão anaeróbia ocorre a conversão da parte orgânica da biomassa em metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂) e sulfeto de hidrogênio (H₂S). Para que isso ocorra, é necessário passar por três etapas: i) hidrólise,

ii) fermentação e iii) metanogênese. (FERREIRA et al. 2021). A hidrólise, ocorre através da adição de ácidos ou bases e reações enzimáticas, sendo o ácido sulfúrico o reagente químico mais utilizado. A hidrólise ácida é dividida em duas categorias, a hidrólise ácida concentrada e a hidrólise ácida diluída. Os processos com ácidos concentrados ocorrem com temperaturas baixas (cerca de 40 °C), mas é possível obter elevados rendimentos de até 90% açúcares, como glicose (BRETHAUER e WYMAN, 2010). A fermentação também é um processo bastante utilizado para conversão de biomassa. Ocorre quando as atividades biológicas devem ser usadas na presença de ar para fermentação (via aeróbica) ou na ausência de ar (via anaeróbica). Como exemplo, tem-se a conversão direta da biomassa de caldo de cana-de-açúcar em etanol. Outras matérias-primas, como milho, mandioca e batata, devem passar por uma etapa prévia de hidrólise para viabilizar a reação de fermentação (NAVEED et al, 2024).

A transesterificação é um processo químico de conversão de gorduras. Essa reação envolve porções de lipídios (óleo ou gordura), na forma de triglicerídeos, para formação de biodiesel (éster etílico ou metílico de ácido graxo). Nessa reação os triglicerídeos reagem com mono-álcoois (normalmente metanol ou etanol), na presença de um catalisador, gerando ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, denominados de biodiesel. (FERREIRA et al. 2021).

2.4 PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS A PARTIR DA PIRÓLISE DE BIOMASSA

A pirólise é um processo geralmente usado para a produção de biocombustíveis. (YIN,2012). As transformações termoquímicas são as responsáveis pela conversão de diferentes matérias primas em calor, combustíveis e energia, viabilizando processos com relativo elevado rendimento, boa eficiência e simplicidade. (STRUHS et.al 2022).

A pirólise ocorre mediada por reações em um ambiente com baixo ou nenhum teor de oxigênio, com temperaturas entre 500 e 850 °C (WEISS et al.2022). O objetivo da pirólise é a decomposição térmica do material orgânico e sua transformação em frações líquida (bio-óleo), sólidas (biocarvão) e gasosas (biogás) (SANTOS et al. 2022). Quando aplicada à biomassa lignocelulósica, os constituintes majoritárias da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) são quebrados, sofrendo uma oxidação parcial e reações de hidrogenação e desidrogenação (LUGOVOY et. al 2021).

As rampas de aquecimento durante os processos podem variar e, conseqüentemente, afetam no rendimento dos produtos. A pirólise rápida leva alguns segundos para atingir a temperatura entre 400 - 650 °C, com taxas de aquecimento de 10 - 200 °C/s e tempos de residência relativamente mais curtos (< 2 s). (STRUHS et. al 2022, BENSIDHOM et al.2021). Já a pirólise lenta atinge temperaturas moderadas (300 - 500 °C), com baixas taxas de aquecimento (0,1 - 1 °C/s) e tempo de residência mais longo (geralmente 10 - 100 min). A pirólise lenta auxilia no aumento da produção de bioproduto sólido devido ao tempo de reação ser mais demorado, e um maior tempo de liberação de vapores (STRUHS et. al 2022).

A transmissão de calor e taxas de conversão da biomassa são fortemente influenciadas pela composição da biomassa e o formato do reator, influenciando no rendimento. (MAHINPEY et al 2023). A tecnologia dos reatores fluidizados tem a vantagem de conseguir controlar a temperatura e a transferência de calor (OLIVEIRA et. al 2015). Um reator de leito fluidizado é correspondente a uma câmara de reação que contém partículas suportadas por uma placa distribuidora que é mantida em suspensão por um fluido que atravessa em sentido ascendente (ANGEL et. al 2009). O modelo de leito fixo é classificado de acordo com a direção em que o fluxo do gás que é gerado no processo. Pode ser classificado em gaseificação *updraft* ou *downdraft*, sendo relacionado diretamente com o fluxo de gás gerado, que pode ser ascendente e descendente. (FELIX et. al 2021).

Os estudos comprovam que os reatores de leito fixo apresentam maior eficiência quando trabalhado com material de partida de alta densidade e granulometria grossa. (FELIX et. al 2021, LEE et al 2022). A pirólise com a tecnologia de leito fixo, assim como os demais sistemas de pirólise, viabiliza o controle de variáveis como temperatura, taxas de aquecimento e tempo de permanência em uma dada temperatura. As temperaturas finais ficam entre 450 - 750 °C, enquanto a taxa de aquecimento entre 5 e 100 °C/min (MOTA et.al 2015). No entanto, cada tipo de reator de pirólise apresenta vantagens e desvantagens em relação aos produtos formados, taxa de reação, complexidade instrumental e eficiência do processo. (LEE et al 2022).

Os produtos originados da pirólise são o bio-óleo, o biocarvão e o biogás. O bio-óleo é considerado como o principal produto pirólítico, sendo obtido com rendimentos geralmente mais elevados, dependendo do tipo de pirólise. É formado durante a condensação dos vapores liberados com uma temperatura por volta de 200 - 500 °C.

Tem por característica uma cor marrom-escuro e um cheiro pungente. (ABNISA et al 2013). O bio-óleo tem propriedades diferentes do óleo diesel derivado do petróleo. Nesse sentido, a viabilização de uso do bio-óleo em um motor de combustão interna demanda processos de refino. Existem alguns problemas relacionados ao bio-óleo como a sua baixa estabilidade térmica e elevada corrosividade. Na maioria dos casos seu uso requer tratamento prévio com processo de hidrogenação e craqueamento catalítico, para diminuir o teor de oxigênio e eliminação de álcalis (BIRADAR, SUBRAMANIAN e DASTIDAR 2014).

O biocarvão é o produto sólido obtido através da pirólise que tem uma grande concentração de carbono (C). Apresenta uma grande resistência à degradação bioquímica quando comparado aos materiais naturais. Pode ser empregado com a finalidade de melhorar a qualidade produtiva do sistema agrícola, pecuário e florestal. Também pode ser utilizado como combustível. (HANKE et al 2022, NOOR et al 2013, PATEL et al, 2022).

O biogás é formado na faixa de temperaturas entre 200 e 1200 °C, sendo constituído principalmente por CO, H₂CO₂ e CH₄, entre outros compostos que contém hidrocarbonetos (C₂H₆ e C₂H₄) (PANG 2019).

2.5 MICRO-ONDAS

A radiação micro-ondas é uma energia descrita como radiação eletromagnética, sendo essa podendo ser propagada no espaço e tendo uma velocidade constante no vácuo ($2,997 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$). É referida em termo de campo elétrico e magnético, diferindo das demais radiações do espectro eletromagnético pela frequência e comprimento de onda associadas à sua propagação (KRUG e ROCHA, 2019; FERNANDES et. al 2013).

As micro-ondas são classificadas como radiação não ionizante, sendo semelhantes às ondas de rádio, diferindo em energia, comprimento de onda (1 cm a 1 m) e frequência (0,3 a 300 GHz). Podem ser aplicadas nas mais diversas áreas da sociedade, desde o uso na comunicação e em indústrias, como a alimentícia, que utiliza dessa energia para melhorar a aparência, o sabor e alguns componentes nutricionais da comida. Além disso, as micro-ondas podem ser empregadas em terapia médica, secagem de madeira e vulcanização (FERNANDES et. al 2013).

A radiação micro-ondas está em uma faixa de frequências no espectro eletromagnético que varia de 300 MHz a 300 GHz (KRUG e ROCHA,2019). Quando interage com a matéria não ocorre a mudança na estrutura do material, pois ela não tem energia suficiente para promover rompimento de ligações químicas. No entanto, a radiação irá promover um rápido aquecimento, dependendo das propriedades dielétricas desse material. O aquecimento dielétrico ocorrendo através de três principais mecanismos, sendo eles a rotação dipolar e a migração iônica (polarização por orientação) para líquidos, e para sólido, principalmente carbonáceos, ocorrerá o efeito Maxwell-Wagner (polarização interfacial) KRUG e ROCHA,2019).

No processo de aquecimento dielétrico, os dipolos ou íons que estão presentes na substância buscam o alinhamento com o campo elétrico aplicado (HENARY, et al 2020). Durante a oscilação do campo elétrico, os dipolos e íons tentam se alinhar com o campo elétrico oscilante e, nesse processo, ocorre a dissipação de energia na forma de calor devido ao atrito/fricção molecular e resistência ao movimento de íons (aquecimento por efeito Joule) (HENARY, et al 2020).

O aquecimento utilizando a migração iônica surge como resultado da atração e repulsão dos íons na presença do campo elétrico. Quando espécies iônicas sofrem influência do campo eletromagnético, o deslocamento dos íons resulta na formação de um fluxo de corrente e movimentação das partículas carregadas. Esse movimento de partículas sofre resistência pela presença de solvente e de outros íons presentes no meio. A tentativa das partículas carregadas de oscilar em ressonância com o campo eletromagnético gera a dissipação de energia na forma de calor (KRUG e ROCHA,2019).

A rotação dipolar é o resultado do alinhamento dos dipolos das moléculas na presença do campo eletromagnético. De forma semelhante ao apresentado para as espécies iônicas, as moléculas dipolares tentarão se alinhar ao campo eletromagnético. O movimento como resultado da busca pelo alinhamento com o campo eletromagnético encontrará resistência e dissipará energia na forma de calor (RAZZAQ, KREMSNER e KAPPE, 2008).

Para o aquecimento de sólidos, pode ser mencionado o efeito Maxwell-Wagner, conhecido como polarização interfacial. Através desse mecanismo é possível explicar aquecimento de materiais carbonáceos, pois eles possuem elétrons deslocalizados, os quais estão relacionados às ligações π do carbono de hibridização sp^2 . Quando esses

elétrons são submetidos a um campo eletromagnético, na frequência de micro-ondas, eles buscam o alinhamento ao campo eletromagnético, concentrando cargas em pontos específicos na superfície do material sólido (MENÉNDEZ, 2010). Como resultado, a estrutura carbônica mais externa do material sólido movimenta-se enquanto as camadas mais internas não conseguem se movimentar. Esse movimento da camada mais externa frente à inércia da camada mais interna resulta em fricção entre as cadeias carbônicas, liberando energia na forma de calor, em pontos localizados chamados de *hot spots* (pontos de superaquecimento) (MOTASEME, AFZAL e SALEMA, 2014).

O aquecimento por micro-ondas acontece diferentemente do aquecimento convencional. No aquecimento convencional o material, ao aquecer, apresenta um gradiente de temperatura pronunciado, onde o exterior do material aquece primeiro e o calor é transferido para o interior do material por processos convectivos. Já no aquecimento por micro-ondas ocorre um mecanismo de aquecimento com gradiente de temperatura menos significativo, dependendo do tamanho/dimensão do material exposto. O material aquece basicamente por mecanismos radiativos, como rotação de dipolo e condução iônica em sistemas líquidos, viabilizando o chamado aquecimento volumétrico da amostra (TSUKUI, REZENDE, 2014).

O tipo de interação entre as micro-ondas e a matéria pode ser estudado com base em fenômenos ondulatórios. A radiação micro-ondas é uma onda eletromagnética que possui componentes de campo elétrico e magnético. O calor é produzido por um estado de movimento translacional de moléculas ou vibração de uma rede que consiste em átomos (íons), isso eleva a energia dos elétrons livres em metais (YOSHIKAWA, 2020). Como pode ser observado, o mecanismo de aquecimento de um sólido é diferente do observado em líquidos. Esse fenômeno, explicado pelo efeito Maxwell-Wagner, é um tipo de polarização que acontece quando os elétrons livres que estão presentes em material sólido são expostos ao campo elétrico oscilante como as micro-ondas (BIZZI et al.,2018). As cargas existentes no material, ou elétrons deslocalizados (ligações do tipo π) buscam fazer o seu acoplamento com a onda eletromagnética, o que acaba resultando na indução de uma corrente elétrica. Considerando que tanto as cargas quanto elétrons estão presos na estrutura sólida do material irradiado, existe uma resistência ao movimento induzido pela radiação eletromagnética destas espécies carregadas. Como resultado dessa resistência, a energia é dissipada em forma de faíscas ou microplasmas. (BIZZI et al.,2018).

O carbeto de silício (SiC) é um exemplo de material inorgânico absorvedor de micro-ondas. O SiC é um composto de grande estabilidade termoquímica, alta dureza e possui baixo coeficiente de expansão. Suas propriedades, lhe conferem diversas aplicações em química de micro-ondas. O SiC é um material cerâmico, quimicamente inerte, com forte absorção de micro-ondas que pode ser utilizado em temperaturas altas devido ao seu ponto de fusão (2700 °C) (GUTMANN et al.,2010, DOMINGUES; ROCCO, 2021; JERMOLOVICIUS et al.;2020).

2.6 PIRÓLISE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS (MAP)

A pirólise, há muito tempo, tem sido utilizada para produção de carvão vegetal. Como vantagens, apresenta um relativo baixo tempo de reação, grande eficiência de conversão da biomassa e aceitabilidade ambiental. Quando aquecida por micro-ondas pode apresentar resultados diferentes, uma vez que a biomassa pode ser aquecida diretamente pela radiação micro-ondas, sem que ocorra a transferência de calor externa ao reator proveniente de uma fonte de alta temperatura (BRIDGWATER; 2012). Como consequência, tem sido observado que a pirólise assistida por micro-ondas, quando conduzida com nível elevado de potência de micro-ondas, resulta em um maior rendimento de gás e óleo. Diferentemente do que acontece com o aquecimento convencional, a pirólise assistida por micro-ondas depende das propriedades dielétricas do material, viabilizando, portanto, um aquecimento seletivo (VORHAUER, et; al 2014).

A utilização da pirólise por micro-ondas vem conquistando espaço nos últimos tempos, devido os seus benefícios tais como aquecimento e resfriamento mais rápidos, menor tempo de reação e menor demanda de energia quando comparada com outros métodos. Com isso, é possível observar vários tipos de biomassa que já formam pirolisadas em processos assistidos por radiação micro-ondas (MOTASEMI, AFZAL, SALEMA, 2014).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os reagentes, os equipamentos, as amostras e os processos de pirólise de casca de arroz, bem como a descrição sobre o desenvolvimento das etapas da caracterização do bio-óleo e do biocarvão.

3.1 INSTRUMENTAÇÃO

Para moagem das amostras foi utilizado um moinho de facas (modelo 048, Marconi). O tamanho das partículas foi selecionado utilizando um sistema de peneiras com agitador magnético (modelo N 378, Bertel Indústria Metalúrgica LTDA).

A pesagem das amostras foi realizada em uma balança analítica (modelo AUY 220, Shimadzu). Para determinação de umidade, as amostras foram secadas em uma estufa (modelo 400/2ND, Nova Ética, Vargem Grande Paulista, Brasil) e posteriormente pesadas. Já para a determinação de cinzas as amostras foram calcinadas em um forno tipo mufla (modelo MR 170 E, Heraeus, Hanau, Alemanha).

A pirólise foi realizada em um sistema pirolítico com aquecimento utilizando um micro-ondas doméstico, com cavidade com capacidade volumétrica de 27 L (19,5 x 33 x 33,5 cm de altura, largura e profundidade, respectivamente) (modelo – MB 37 R Electrolux). O reator utilizado no procedimento proposto possui formato cilíndrico, construído em quartzo e resistente a elevadas temperaturas (acima de 1000 °C). Seu corpo cilíndrico tem 25 cm de altura e diâmetro de 2,8 cm. A parte inferior do reator é conectada à uma serpentina de alumínio, tendo a função de condensar os gases produzidos durante a pirólise para que o óleo formado possa ser recolhido. A serpentina é colocada em um banho de gelo e álcool, com temperatura de, aproximadamente, -0,8 °C.

O recolhimento do óleo, após o final de cada processo de pirólise, foi feito utilizando um balão de vidro. O resíduo que permaneceu na serpentina foi recolhido com auxílio de solvente diclorometano e, em seguida, rotaevaporado com um rotaevaporador (R-210/215, BUCHI, Nova Zelândia). Para fins de comparação foi realizada a pirólise em um sistema com aquecimento convencional empregando um forno com resistências e local para posicionamento do reator na posição vertical (modelo especial, Sanchis, Brasil), reator de aço inox com filtro metálico (316 de diâmetro, 25 cm e 1 polegada), termopar do tipo K acoplado para controle de temperatura e um lavador de gases. O sistema também é equipado com uma serpentina de cobre para condensar os gases.

Para determinar teor de água nas amostras o método de Karl Fischer foi empregado utilizando um titulador automático (modelo 836, Titrande Metrohm, Suíça) equipado com eletrodo de platina (8.109.1306, Metrohm, Suíça). Para a determinação

de acidez também foi utilizado um titulador automático, mas com eletrodo de pH (modelo 6.0726.10, Metrhom).

Para verificar a estrutura dos produtos formados, como o biocarvão e bio-óleo foi utilizada a técnica de espectroscopia no infravermelho (IR), (espectrômetro modelo Spectrum one® FTIR, Perkin Elmer, EUA) equipado com um sistema de reflexão total atenuada (ATR) que contém cristal de seleneto de zinco. O gás argônio (99,998% de pureza, White Martins, Brasil) foi utilizado para purga do sistema. Para a determinação dos metais presentes na amostra foi utilizado um equipamento de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (espectrômetro Optima 4300DV, Perkin Elmer, EUA).

Tabela 1 - Parâmetros operacionais utilizados na ICP OES para determinação de metais nas amostras de bio-óleo e de biocarvão.

Parâmetros	Condição selecionada
Potência da radiofrequência (W)	1600
Fluxo do gás do plasma (L min ⁻¹)	14
Fluxo do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1
Fluxo do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0.85
Câmara de Nebulização	Double pass
Nebulizador	Cross-flow
Analitos	Linha de emissão, nm
Al	167,078
Ba	455,404
Ca	396,847
Fe	238,204
K	766,491
Mg	379,553
Mn	257,610
Na	589,592
Sr	407,771
Ti	334,941
Zn	213,856

Fonte: Autor (2024)

3.2 REAGENTES

A água utilizada nos experimentos foi deionizada em coluna de troca iônica e purificada (Milli-Q® *ultrapure water purification system*, Gradient system, Millipore, EUA). A água obtida no processo de purificação apresentou resistividade de 18,2 MΩ cm⁻¹. Para determinação do teor de água foi utilizado o reagente Karl Fischer (hydranal composite 5, Fluka, São Paulo) e uma solução de tolueno:metanol (3:1) (Vetec, Diadema). Para a determinação da acidez as amostras foram solubilizadas em uma solução 50% tolueno, 49,5% álcool isopropílico P.A., 0,5% de água ultrapura. A padronização do KOH 0,1 mol L⁻¹ foi feita com biftalato de potássio (Merck, São Paulo).

Para o gás de purga visando a realização da pirólise no micro-ondas doméstico e pirólise convencional, foi utilizado o gás argônio comprimido (99,998% de pureza, White Martins, Brasil) e nitrogênio comprimido (99,998% de pureza, White Martins, Brasil). Também foi utilizado o solvente diclorometano para a coleta do bio-óleo nos dois processos de pirólise.

Os resíduos químicos, gerados durante o trabalho, foram encaminhados para o programa de gerenciamento de resíduos químicos da UFSM, responsável pela destinação final.

3.3 AMOSTRA, PRÉ TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO

A casca de arroz foi utilizada como amostra, a qual foi adquirida em uma indústria local. Ela foi previamente moída e peneirada em tamanhos de abertura de 2 mm (10 mesh) e de abertura de 0,841 mm (20 mesh). Após isso, foram secadas por 2 horas a 105 °C e armazenadas em local livre de umidade para serem pirolisadas.

Além disso, foi feito o teor de cinzas da biomassa *in natura*. Para a realização dos ensaios de teor de umidade e cinzas totais (material inorgânico), as atividades seguiram uma cartilha disponibilizada pelo LNBR (Laboratório Nacional de Biorrenováveis) e CNPEM (Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais) destinadas para amostras de biomassa lignocelulósica.

Na determinação do teor de cinzas, todos os cadinhos utilizados foram calcinados antes de iniciar a análise em uma temperatura de 800 °C por 3 horas. A massa de amostra utilizada foi de 2 g e foi utilizada a seguinte rampa de aquecimento: i) aguardar a mufla atingir 105 °C e manter nessa temperatura por 12 min; ii) aquecer até 250 °C

com uma taxa de 10 °C/min e manter nessa temperatura por 30 min; iii) aquecer até 575 °C e manter nessa temperatura por 180 min. Após o fim da rampa de aquecimento, aguardou-se o resfriamento da mufla, para retirar os cadinhos. Eles foram alocados no dessecador até a temperatura ambiente e, posteriormente, pesados.

Para o cálculo do teor de cinzas, utilizou-se a equação 1:

$$\%umidade = \frac{(M_{CC}-M_C)}{M_{BS}} \times 100 \quad \text{Eq. 1.}$$

Onde:

M_C- Massa do cadinho de porcelana tarado (g).

M_{BS}- Massa da amostra inicial (g).

M_{CC}- Massa do cadinho de porcelana + cinzas totais (g).

A determinação do teor de umidade foi feita com 2 g de amostra a 105 °C por 1 h(ou até peso constante) em uma estufa. Posteriormente, foram retiradas da estufa e realocadas em um dessecador até que atingissem a temperatura ambiente. Por fim, foram pesadas com o auxílio de uma balança analítica.

Para o cálculo do teor de umidade utilizou-se a equação 2:

$$\%umidade = \frac{(M_3-M_1)}{M_2} \times 100 \quad \text{Eq.2.}$$

Onde:

M₁= Massa da placa vazia.

M₃= Massa da placa mais amostra seca até o peso constante.

M₂= Massa da placa mais massa da amostra úmida.

Para caracterização dos grupos funcionais presentes na amostra e nos produtos obtidos, foram adquiridos espectros de infravermelho utilizando um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O equipamento foi purgado com argônio com o objetivo de eliminar a umidade e o CO₂. Para a análise foi colocado

amostra de casca de arroz, sendo essa disposta no compartimento do acessório sobre o cristal. Após a obtenção dos espectros procedeu-se com a etapa de limpeza do compartimento com acetona e papel absorvente. Os espectros foram obtidos em uma região espectral de 650 a 4000 cm^{-1} , com 16 scans, resolução de 4 cm^{-1} e a força aplicada na amostra foi de 70 Nm^2 .

3.4 PIRÓLISE AQUECIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS

Para realização das pirólises, foi pesado, em média, 18 g de casca de arroz (na dimensão de 10 mesh), que foi colocada em um reator de quartzo. Foi utilizado um termopar do tipo K para controle da temperatura. Para o aquecimento da amostra foram utilizadas peças de SiC (elementos de absorção de radiação micro-ondas), que foram ajustadas de forma vertical ao longo do reator, sendo empilhadas com auxílio de tijolos refratários para auxiliar na eficiência do aquecimento do reator.

Os tijolos refratários têm a função de isolamento térmico, minimizando a exposição da cavidade interna do forno micro-ondas à temperatura, que pode variar entre 500 e 1000 $^{\circ}\text{C}$. Para cada peça de SiC necessitou-se utilizar dois tijolos. Para aquecer toda o corpo do reator dentro da cavidade de micro-ondas foram necessárias 4 peças de SiC. Cada peça de SiC possui diâmetro interno de 3 e 5 cm na parte inferior e superior, respectivamente, e altura de 4,5 cm.

Para os procedimentos de pirólise a atmosfera interna do reator teve sua composição controlada com gás argônio (atmosfera inerte), com um fluxo de 0,3 L min^{-1} . As temperaturas avaliadas foram de 500, 600 e 700 $^{\circ}\text{C}$, nos tempos de 10, 15 e 20 min (tempo total de reação). Durante a pirólise os produtos gasosos passam por uma serpentina imersa em banho de gelo e álcool. Os produtos condensáveis foram coletados em frasco coletor, enquanto os produtos não condensáveis (gases) passaram pelo lavador de gases e foram liberados para a atmosfera. Os produtos sólidos e condensados, obtidos ao final de cada pirólise, foram pesados e o rendimento foi calculado com relação à massa de amostra inicialmente utilizada no processo. O rendimento do biogás, por não ser coletado, foi calculado por diferença de massa.

Após cada análise das temperaturas de 500, 600 e 700 $^{\circ}\text{C}$, nos tempos de 10, 15 e 20 minutos, foi feita a escolha da melhor condição. Para essa seleção levou-se em consideração o melhor rendimento entre os bioprodutos obtidos.

3.5 DETERMINAÇÃO DE ACIDEZ NO BIO-ÓLEO

Para realização do teor de acidez no bio-óleo obtido da pirólise da casca de arroz foi utilizado um titulador automático. Previamente à titulação foi preparado uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH em álcool isopropílico, utilizando uma chapa de aquecimento para solubilizar o KOH. Após preparada, a solução de KOH foi filtrada e padronizada utilizando biftalato de potássio.

A massa utilizada do bio-óleo (cerca de 100 mg) foi solubilizada utilizando a solução 50% (v v⁻¹) tolueno, 49,5% (v v⁻¹) álcool isopropílico e 0,5 % (v v⁻¹) de água ultrapura. A acidez é expressa em mg de KOH por g⁻¹ de amostra.

3.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA NO BIO-ÓLEO POR TITULAÇÃO KARL FISCHER

A determinação do teor de água foi realizada nas duas fases obtidas na condensação do bio-óleo, denominadas fase aquosa e fase oleosa. Para a fase aquosa pesou-se de aproximadamente 100 mg da amostra e para a fase oleosa foi pesado aproximadamente 500 mg. A determinação do teor de água nas amostras foi feita em triplicata.

3.7 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS (BIO-ÓLEO E BIOCARVÃO) UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

No processo de caracterização estrutural do bio-óleo e biocarvão resultante da pirólise por micro-ondas, obteve-se espectros na região do infravermelho. O biocarvão passou por um processo de cominuição e peneiração com diâmetro de 45 μm (325 mesh). O bio-óleo foi centrifugado para separar as fases aquosa e oleosa.

Para análise, o equipamento foi purgado com argônio para eliminar a umidade do ar e o CO₂ do sistema. Esse processo é necessário para evitar interferências na aquisição dos espectros. Em seguida foi adquirido um espectro de referência (background, BG). Após a aquisição do espectro de referência as amostras foram colocadas no compartimento do acessório sobre cristal e submetidas à análise. Os

espectros foram obtidos na região de 650 a 4000 cm^{-1} , 16 scans, resolução de 4 cm^{-1} e força aplicada sobre as amostras de 70 Nm^2 .

3.8 DETERMINAÇÃO ELEMENTAR EM BIO-ÓLEO E BIO CARVÃO

Os bioprodutos obtidos foram analisados utilizando ICP OES. As condições operacionais são mostradas na Tabela 1. As amostras foram digeridas com uma adaptação do método descrito na norma EN ISO 16967 para determinação de Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr, Ti e Zn. Para isso foi usado um equipamento de micro-ondas com câmara única de reação. A cuba da câmara única de reação foi preenchida com uma mistura de água e 5 mL de HNO_3 concentrado. Após posicionamento do rack com as amostras dentro da câmara única de reação, o sistema foi fechado e pressurizado com argônio (40 bar). A máxima pressão selecionada foi de 160 bar e a temperatura foi de 270 °C. A cavidade foi irradiada com 1500 W de potência para que a programação de temperatura fosse respeitada.

Para a digestão do biocarvão foi usado 5 mL de HNO_3 14 mol L^{-1} , 1 mL HF 22 mol L^{-1} e selecionado um programa de irradiação de 15 min até 150 °C e 25 min em 250 °C. Foi pesado uma massa de 50 mg de amostra direto no frasco de PTFE. Após isso, foi usado outro programa de irradiação, 5 min até 150 °C e 15 min em 150 °C e foi adicionado 5 mL de H_3BO_3 8% (m/m).

Os bio-óleos foram digeridos usando 250 mg de amostra previamente agitada por 1 min. Foi adicionado 5,5 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} , 0,5 mL de HF 22 mol L^{-1} . As amostras foram pré-digeridas em banho maria a 100 °C durante 30 min. Após isso, as amostras foram submetidas a um programa de irradiação de 5 min até chegar em 90°C, 10 min até 110 °C, 10 min 120 °C, 10 min 130 °C, 15 min até chegar em 140 °C, outra rampa de 15 min até 270 °C permanecendo por 20 min em 270 °C.

3.9. PIRÓLISE EM REATOR COM AQUECIMENTO CONVENCIONAL

A pirólise com aquecimento convencional (aquecido por resistência elétrica) foi realizada no departamento de Engenharia Química na Universidade Federal de Santa Maria (DEQ-UFSM). Para esse processo, as amostras foram secas a 105 °C por 2 horas e peneiradas em 10 mesh. Foi pesado em torno de 18 g de biomassa de casca de arroz e colocado em um reator de aço inox. Para o controle da temperatura foi utilizado um termopar do tipo K e controlador digital de temperatura. Foi utilizado um fluxo de 0,3 L min⁻¹ de nitrogênio comprimido para tornar a atmosfera inerte e uma rampa de 100 °C min⁻¹, até atingir 600 °C onde a amostra pirolisou por 15 min nessa temperatura. Para a condensação dos gases foi utilizada uma serpentina de cobre imersa em banho de gelo (temperatura em torno de 0 °C). Após a pirólise, o óleo foi coletado usando diclorometano e colocado no rotaevaporador para a remoção do solvente. A fase sólida retida no reator foi coletada em frascos de polipropileno, enquanto os gases passaram pelo lavador de gases e posteriormente foram liberados na atmosfera.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.

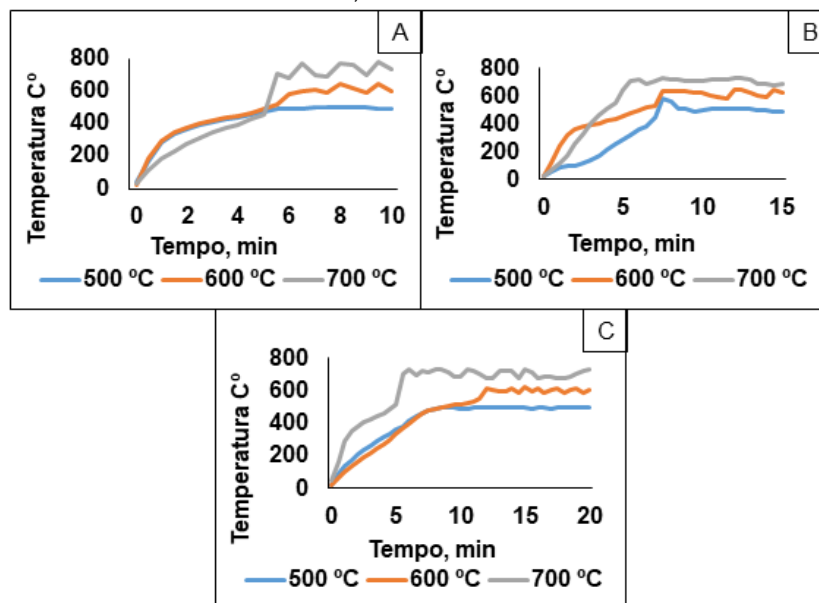
Nesse capítulo serão apresentados os resultados obtidos na pirólise de casca de arroz com aquecimento micro-ondas, bem como caracterização dos produtos obtidos, além da comparação com os resultados obtidos empregando a pirólise convencional.

4 RESULTADOS

4.1 PIRÓLISE AQUECIDA POR MICRO-ONDAS

A pirólise assistida por micro-ondas (MAP) da casca de arroz foi avaliada nas temperaturas de 500, 600 e 700 °C. Além das diferentes temperaturas, estudou-se o efeito do tempo de reação (10, 15 e 20 min). Na Figura 1A pode-se observar o perfil de aquecimento da MAP com 10 min de reação, nas temperaturas de 500, 600 e 700 °C. Para a pirólise com menor tempo de duração, o perfil de temperatura observado para a reação a 500 °C foi considerado o mais adequado, pois apresentou um incremento gradativo e manutenção da temperatura programada. Para as demais condições avaliadas no tempo de 10 min, apesar do valor médio permanecer próximo à temperatura programada, o perfil de temperatura não foi uniforme.

Figura 1 - Perfis de aquecimento da MAP nos tempos de A) 10, B) 15 e C) 20 min, nas temperaturas de 500, 600 e 700 °C.

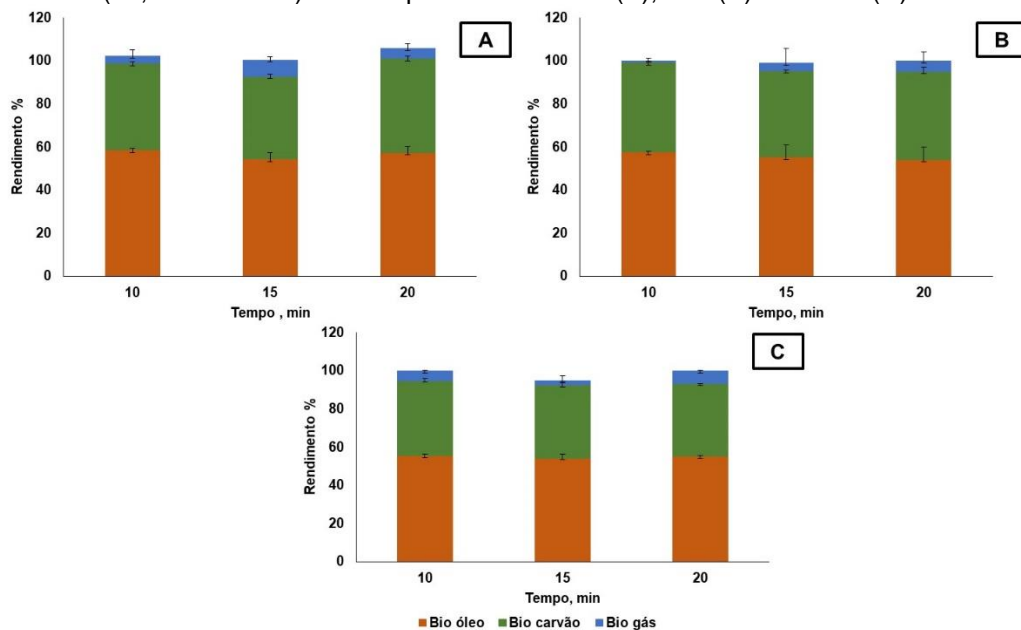


As diferentes temperaturas da MAP também foram avaliadas com 15 min de reação (Figura 1 B). Os perfis de temperatura apresentados para 600 e 700 °C foram considerados mais adequados, enquanto a condição de 500 °C apresentou uma demora para atingir a temperatura alvo. Quando o tempo de MAP foi aumentado para 20 min (Figura 1C), observou-se perfis adequados para as temperaturas de 500 e 600 °C. Por outro lado, a temperatura de 700 °C apresentou um aumento súbito de temperatura por

volta de 5 min de reação. Apesar da imprevisibilidade associada ao aumento de temperatura não ter uma causa conhecida, um aspecto positivo observado foi que em todos os ensaios, a temperatura desejada foi alcançada e, em média, mantida.

As avaliações de tempo e de temperatura apresentadas na Figura 1 foram feitas em triplicata para viabilizar o cálculo do rendimento dos produtos obtidos para a pirólise de casca de arroz em cada condição, permitindo estimar um parâmetro quantitativa de comparação entre as diferentes condições. Os resultados estão apresentados na Figura 2 e na Tabela 2. Com isso, considerando uma condição de compromisso entre melhor rendimento, menor tempo de pirólise e menor gasto de energia, foi possível concluir que a melhor condição foi de 500 °C e 10 min, cujo rendimento de bio-óleo, biocarvão e biogás foi de $58,4 \pm 1,0$, $40,2 \pm 4,1$ e $3,7 \pm 2,8$., respectivamente.

Figura 2- Rendimento de bio-óleo, biocarvão e biogás produzido durante a MAP nos tempos avaliados (10, 15 e 20 min) nas temperaturas de 500 (A), 600 (B) e 700 °C (C).



Fonte: (Autor,2024)

Tabela 2 - Rendimento de cada bioproduto obtido na MAP de casca de arroz.

Temperatura, °C	Tempo, min	Bio-óleo, %	Biocarvão, %	Biogás, %**	Total, %*
500	10	$58,4 \pm 1,0$	$40,2 \pm 4,1$	$3,7 \pm 2,8$	102
	15	$54,2 \pm 3,2$	$38,4 \pm 1,8$	$7,9 \pm 1,2$	92,6
	20	$57,3 \pm 3,1$	$43,7 \pm 3,6$	$4,8 \pm 2,3$	101
600	10	$57,4 \pm 0,5$	$41,6 \pm 0,9$	$1,2 \pm 1,1$	100

	15	55,1 ± 5,7	40,2 ± 0,4	3,7 ± 6,6	99,0
	20	54,0 ± 6,0	41,0 ± 2,0	4,9 ± 4,3	99,9
	10	55,4 ± 0,8	39,5 ± 1,1	4,9 ± 0,3	99,8
700	15	54,2 ± 2,2	38,4 ± 1,6	2,1 ± 2,6	99,3
	20	55,1 ± 0,6	38,0 ± 0,3	6,8 ± 0,2	99,9

Fonte: Autor (2024).

* Para os cálculos de percentual de biogás, foi considerada a diferença de massa entre a biomassa usada e a valores formados de bio-óleo e biocarvão. ** o cálculo do rendimento total, para cada condição, foi feito através da soma dos valores médios de cada fração.

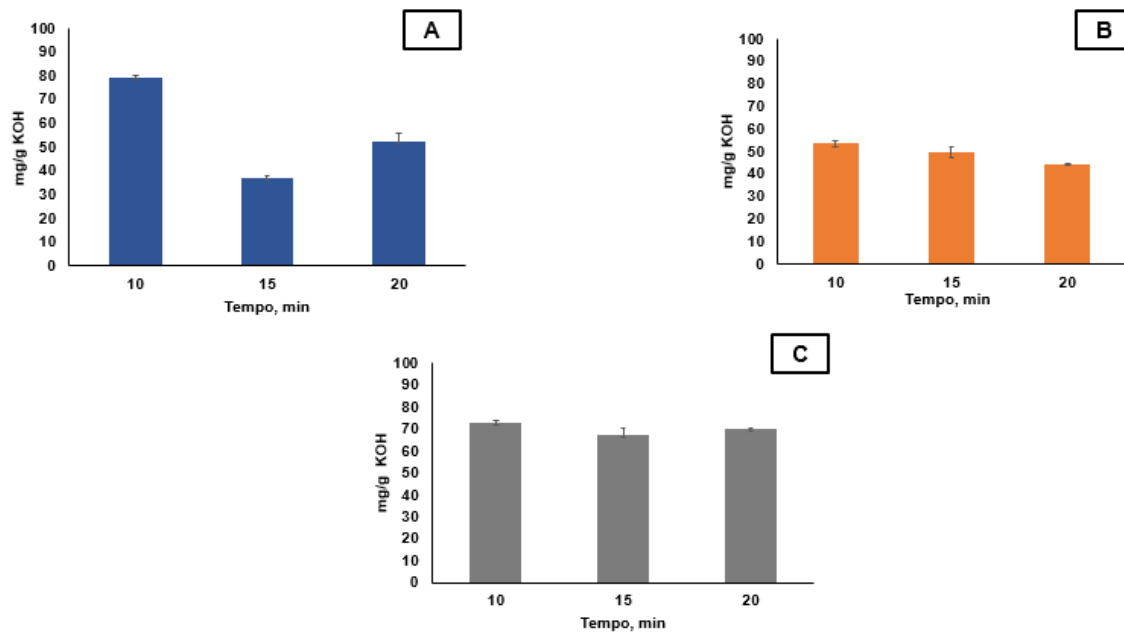
4.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE NO BIOCARVÃO PRODUZIDO

Para a determinação do teor de umidade do biocarvão foi realizado o cálculo das diferenças entre a massa inicial, antes do aquecimento na estufa, e a massa final, após o aquecimento. A estufa se manteve a 105 °C durante todo o processo. Os valores obtidos foram inferiores à 4% de umidade nos biocarvões produzido pela MAP.

4.3 DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ TOTAL NO BIO-ÓLEO PRODUZIDO

Na maioria dos casos, o bio-óleo produzido apresentava um aspecto turvo e, após um certo tempo, havia separação de fases. A fase superior, menos densa, foi denominada de fase aquosa, enquanto a fase inferior de fase oleosa. Para determinação do teor de acidez do bio-óleo produzido, as fases líquidas foram separadas e a acidez foi determinada na “fase oleosa”. Desta forma, os valores determinados podem ser vistos na Figura 3, apresentados como miligrama de KOH gastos por grama de amostra (mg g^{-1} de KOH). Os resultados de acidez para a temperatura de 500 °C foram $79,3 \pm 0,8$; $37,2 \pm 0,6$ e $52,2 \pm 3,8$ mg g^{-1} de KOH para 10, 15 e 20 min de pirólise, respectivamente. Para os bio-óleos obtidos na temperatura de 600 °C os resultados foram de $53,7 \pm 1,3$; $49,9 \pm 2,3$ e $44,4 \pm 0,3$ mg g^{-1} (10, 15 e 20 min, respectivamente). Na temperatura de 700 °C os resultados de acidez nos tempos de 10, 15 e 20 min foram $73,0 \pm 1,1$; $67,5 \pm 2,8$; $70,0 \pm 0,2$ de mg g^{-1} de KOH.

Figura 3 - Resultados de acidez nos bio-óleos produzidos, nos tempos de 10, 15 e 20 min nas temperaturas de A) 500, B) 600 e C) 700 °C.



Fonte: (Autor, 2024).

Convencionalmente, a acidez característica nos bio-óleos é proveniente da degradação da hemicelulose da biomassa usada como matéria prima, a qual é convertida em ácido acético e fórmico, principalmente. Diversas abordagens analíticas são aplicadas para quantificar os ácidos e grupos fenólicos no bio-óleo. Como a espectroscopia no infravermelho (FTIR), pode fornecer informações sobre os grupos funcionais como a carbonila (WU, et al 2014).

A avaliação da acidez do bio-óleo produzido é de grande importância, pois com esse valor é possível obter o valor da concentração molar, dos ácidos acéticos, propiônicos e hidroxibenzoico. Essa avaliação é realizada através do índice total, de hidróxido de potássio (ESTACIONE, et al 2017). Além disso, é possível encontrar alguns ácidos dissociados na fração aquosa, como ácidos carboxílicos. A acidez total do bio-óleo depende da matéria prima, podendo variar de 70 a 97 mg g⁻¹ de KOH (OASMA, ELLIOTT, KORHOMEN, 2010; STAS et al 2020). A acidez observada nos experimentos realizados com a MAP foi, em média, inferior à acidez reportada na literatura, o que caracteriza uma vantagem do processo proposto. Com base nesse resultado, pode-se concluir que a relativa baixa acidez demonstra o valor do bio-óleo produzido, podendo esse ser utilizado como biocombustível após uma etapa de refino.

4.4 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA NO BIO-ÓLEO PRODUZIDO

Da mesma forma como comentado na sessão anterior, as fases resultantes na produção de bio-óleo foram consideradas separadamente. Porém, nesse caso, a determinação de água foi feita nas duas fases, como pode ser visto na Tabela 3 e na Figura 7. A fase que inicialmente se esperava ser aquosa não é composta apenas por água, mas por uma mistura de outros componentes.

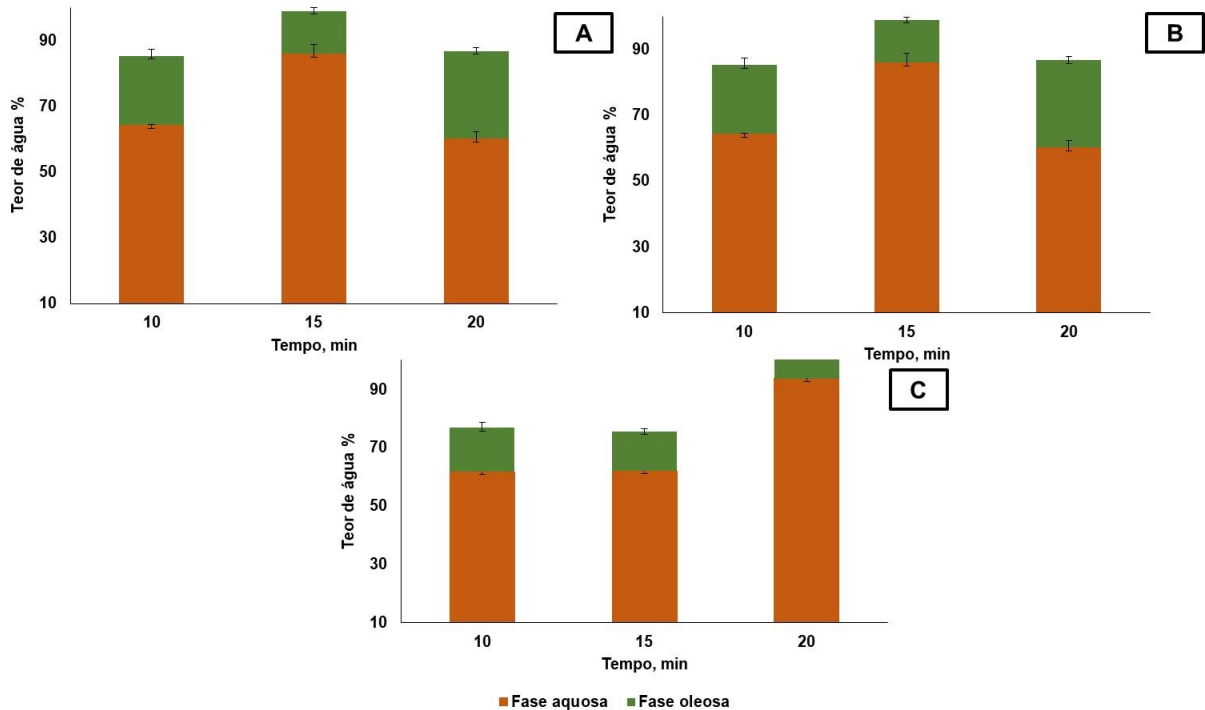
Tabela 3 - Teor de água nos bio-óleos produzidos, determinado nas fases aquosas e oleosas, nos tempos de 10, 15 e 20 min para as temperaturas de 500, 600 e 700 °C.

Tempo (min)	Teor de água (%)					
	Fase Aquosa			Fase Oleosa		
	500 °C	600 °C	700°C	500°C	600°C	700°C
10	64,3 ± 0,1	61,7 ± 1,9	2,70 ± 4,40	21,0 ± 2,0	15,0 ± 0,1	21,9 ± 1,2
15	85,9 ± 2,8	62,0 ± 2,5	70,3 ± 1,2	13,1 ± 0,9	13,5 ± 0,2	5,90 ± 0,50
20	60,2 ± 2,0	93,7 ± 0,5	66,8 ± 2,5	26,6 ± 1,1	9,20 ± 0,20	18,8 ± 4,20

Fonte: (Autor, 2024).

A água comumente vem da umidade da própria biomassa, liberada durante o processo de pirólise. Além disso, também pode vir da conversão do material lignocelulósico em uma reação de desidratação. O teor de água pode variar de 15 a 66%, dependendo da constituição da biomassa (YU et al, 2007; PEREZ et al 2008). Os resultados obtidos pela MAP estiveram dentro da faixa reportada na literatura, exceto as condições de 15 min (500 e 700 °C) e 20 min (600 °C), que apresentaram valores superiores, e as condições de 10 e 15 min (700 °C) que apresentaram valores bem inferiores de umidade.

Figura 4 - Teor de água da fase aquosa (barra laranja) e fase oleosa (barra verde) dos bio-óleos produzidos nos tempos de 10, 15 e 20 minutos nas temperaturas de A) 500 °C, B) 600 °C e C) 700 °C.



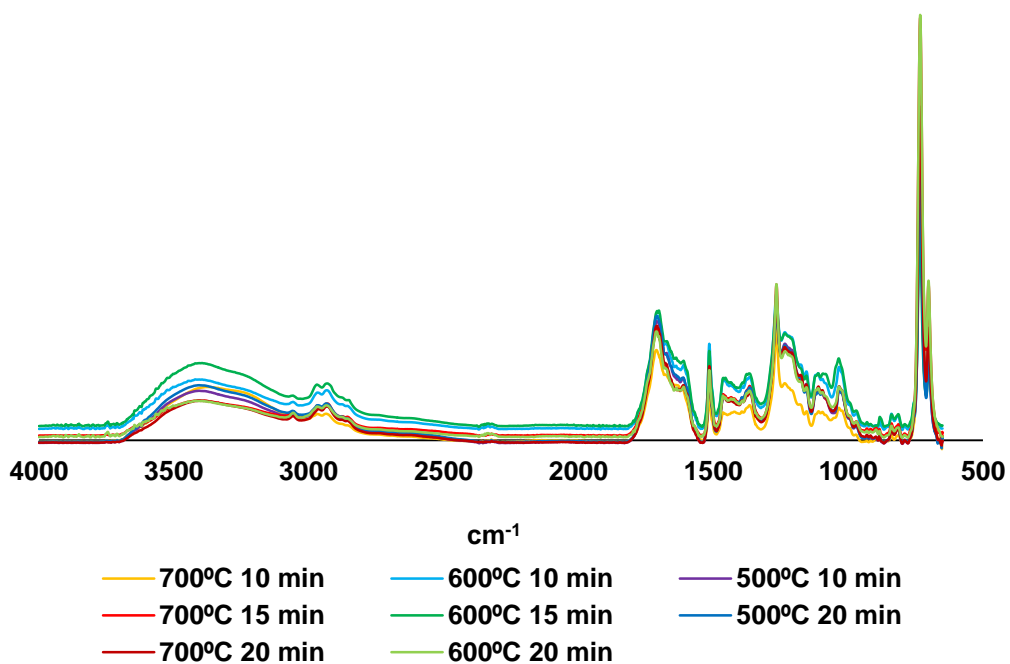
Fonte: (Autor, 2024).

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS (BIO-ÓLEO E BIOCÁRVÃO) UTILIZANDO ESPCTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Os espectros obtidos para os bio-óleos produzidos podem ser observados na Figura 9, os quais estão apresentados pela correlação entre o número de onda (cm^{-1}) e a absorvância (eixo y). Como observado, foi possível analisar que, em todas as condições, os espectros apresentaram características de absorção semelhantes. A banda observada na faixa de 3400 cm^{-1} , característica do estiramento (O-H), deve-se à presença de água, ácidos carboxílicos, álcoois e fenóis no bio-óleo (CANCHÉ-ESCAMILLA et al 2022, SINGH, CALÇA, KRISHANIA, 2023). A banda entre 3000 e 2800 cm^{-1} indicam os estiramentos vibratórios da ligação C-H, relacionada à presença de alcanos, grupo metil e metileno. E as vibrações de estiramento C-O ocorrem entre 1000 e 1300 cm^{-1} , característica da presença de bio-óleo (CANCHÉ- ESCAMILLA et al

2022, BISWAS et al, 2018). Na faixa de 1720 cm^{-1} , que corresponde o estiramento de $\text{C}=\text{O}$ do grupo carbonila, é características das funções ésteres, cetonas e aldeídos (CANCHÉ- ESCAMILLA et al 2022). A banda de 1610 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{C}$, que indica a existência de alcenos e grupos aromáticos, sendo mais pronunciadas com aumento da temperatura (CANCHÉ- ESCAMILLA et al 2022). O benzeno e seus derivados, como compostos fenólicos, são preferencialmente originados da degradação da lignina da biomassa lignocelulósica. Os grupos alcanos, aldeídos, álcoois, ácidos carboxílicos, furano e seus derivados, são formados a partir da degradação de hemicelulose e da celulose (BISWAS et al, 2018).

Figura 5 - Espectros na região do infravermelho (FT-IR) obtidos para os bio-óleos produzidos nas condições avaliadas (500, 600 e 700 °C com tempo de MAP de 10, 15 e 20 min).

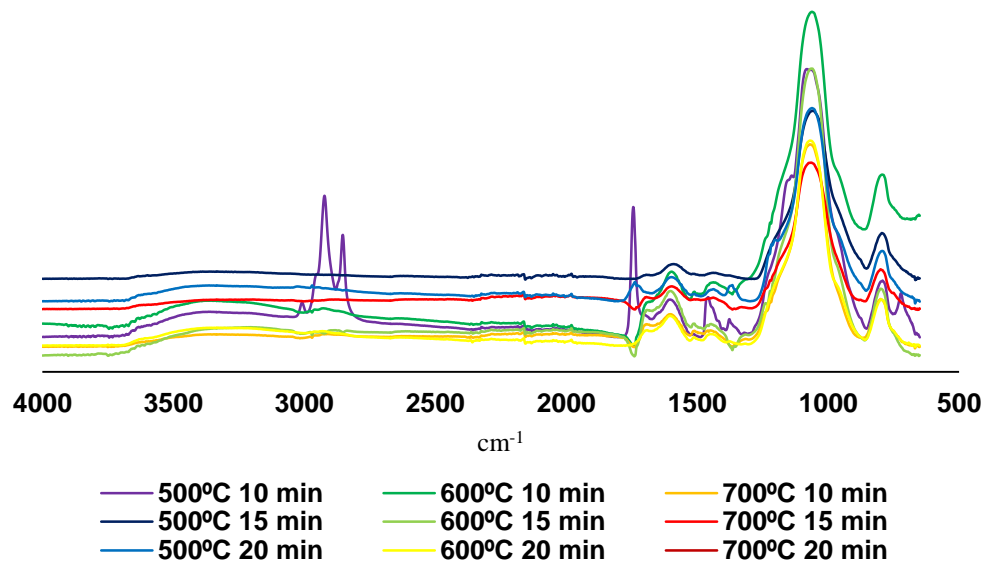


Fonte: (Autor, 2024).

Na Figura 6 pode-se observar os espectros de FT-IR dos biocarvões produzidos. Nos picos de absorvância na região de $700\text{ a }900\text{ cm}^{-1}$ o estiramento dos alcenos, observados para todas as condições (MORALI, YAVUZEL, SENOSZ, 2016). Na condição de 10 min de MAP de casca de arroz à 500 °C podem ser visualizados picos intensos de absorvância na faixa de $2850\text{ a }3000\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento de alcanos ($-\text{CH}$)

(MISHRA, MOHANTY 2020). Este último resultado pode estar relacionado com a baixa condição de tempo e temperatura em que a MAP foi empregada, onde se pode assumir que houve a degradação destes compostos em condições mais severas de temperatura e de tempo de reação. Diferentemente dos resultados obtidos para os bio-óleos, o biocarvão resultante da MAP não apresentou bandas significativas na região 3300 cm^{-1} relacionada à presença dos grupos O-H (PAIVA et al.,2016). A absorção em 1745 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento C=O como resultado da degradação parcial da hemicelulose e da lignina nas condições mais brandas de temperatura e de tempo de reação ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 min) (ZHUANG, 2020).

Figura 6- Espectro FT-IR para os biocarvões produzidos em todas as condições avaliadas ($500, 600$ e $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ em 10, 15 e 20 min) e para a biomassa in natura (matéria-prima).



Fonte: (Autor, 2024).

4.6 DETERMINAÇÃO ELEMENTAR

A determinação dos elementos presentes nas frações obtidas após a MAP de casca de arroz foi feita por ICP OES, como pode ser observado na Tabela 4.

Tabela 4 - Determinação elementar nos produtos obtidos pela MAP de casca de arroz com emprego de ICP OES. Resultados apresentados como média \pm desvio padrão ($n = 3$).

Analito	Bio-óleo ($\mu\text{g g}^{-1}$)*	Biocarvão ($\mu\text{g g}^{-1}$)*
---------	------------------------------------	-------------------------------------

Al	< 186	752,5 ± 44,07
Ba	< 0,144	74,48 ± 11,93
Ca	< 53,8	4637 ± 123,3
Cu	< 5,24	12,94 ± 1,968
Fe	< 18	833,1 ± 125,7
K	< 76,5	11047 ± 2177
Mg	< 3,39	2280 ± 807,5
Mn	< 0,652	1458 ± 16,7
Na	< 39,5	< 4,75
Sr	< 0,107	18,67 ± 3,209
Ti	< 0,888	68,89 ± 22,03

*Os valores menores do que o limite de quantificação (LQ) foram apresentados como > que o LQ para cada elemento.

Fonte: Autor (2023)

Na tabela 4 estão apresentados os valores obtidos na análise elementar dos subprodutos, o bio-óleo e o biocarvão, através do emprego da ICP OES. Pode-se notar que para os elementos Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Sr e Ti os valores obtidos foram inferiores ao limite de quantificação para as amostras de bio-óleos, mostrando que durante a MAP os metais e não metais ficam retidos no carvão produzido

4.7 TEOR DE CINZAS E TEOR DE UMIDADE DA CASCA DE ARROZ

O teor de umidade da casca de arroz foi de $7,63 \pm 0,19\%$. O experimento que avalia o teor de umidade em biomassas tem o objetivo de avaliar a quantidade de água livre que está presente na amostra. Por esse motivo a amostra não passa pelo processo de secagem antes de ser avaliado o teor de umidade (FONSECA et al.2019).

O teor de cinzas da casca de arroz foi de $18 \pm 3\%$. O valor de cinza é de grande importância para indústria de processo pois, para geração de biocombustíveis, os elementos que estão presentes nas cinzas podem gerar problemas como incrustação e corrosão nas tubulações e reatores utilizados durante a produção (YAMAN,2004 KOLAWOLE et, al,2021).

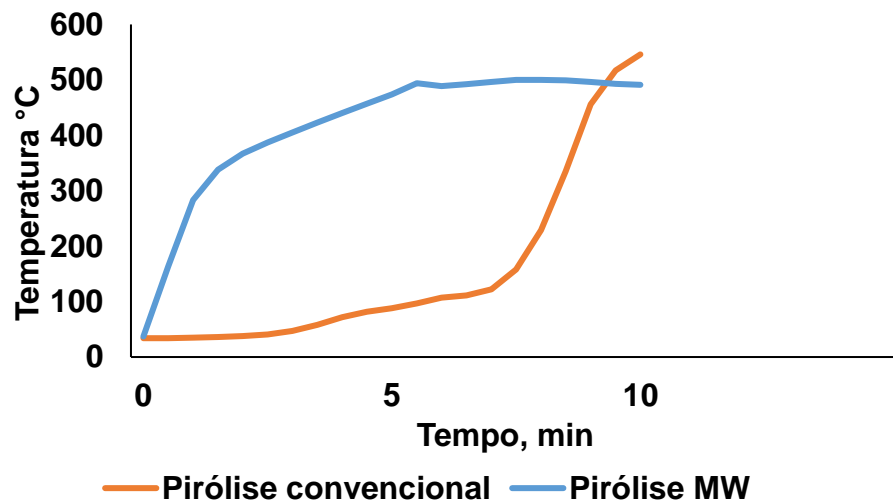
A composição inorgânica está intrinsicamente relacionada ao tipo de biomassa analisada, bem como o local em que ela foi cultivada ou coletada. Em um estudo, El-Gamal et al (2017) reportaram que a quantidade de celulose e hemicelulose na casca de arroz é menor que no bagaço de cana. No entanto, a quantidade de lignina e cinzas é maior. Essas

características irão influenciar na formação do biocarvão, tanto no rendimento desse produto quanto na composição inorgânica e orgânica do produto obtido.

4.8 PIRÓLISE RÁPIDA COM AQUECIMENTO CONVENCIONAL

No processo da pirólise por aquecimento convencional, usado para comparação dos resultados obtidos pela MAP, a temperatura foi monitorada de 30 em 30 s, até completar os 15 min totais (5 min de rampa de aquecimento até 500 °C seguidos por 10 min de pirólise na temperatura desejada). O acompanhamento no processo da pirólise convencional possibilitou a comparação com o perfil de temperatura obtido com o sistema MAP. Na Figura 7 é possível observar e comparar, ambos os sistemas (MAP, 10 min; pirólise convencional, 5 min de rampa + 10 min de permanência).

Figura 7 - Comparação entre os perfis de temperaturas obtidos pelos sistemas de pirólise com aquecimento convencional e por MAP.



Fonte: (Autor, 2024).

Ao analisar ambos os sistemas pode-se verificar que os perfis de temperatura são parecidos (desconsiderando tempo de rampa da pirólise convencional). Em virtude do tipo de aquecimento, o sistema com aquecimento convencional tem uma menor flexibilidade para o controle da temperatura, uma vez que o resfriamento do sistema não é instantâneo. Como pode ser observado, mesmo programando a temperatura máxima em 500 °C, o controle de temperatura foi difícil e o perfil de aquecimento apresentou um pico de 595°C (4 min após o início do tempo de permanência). No entanto, o sistema de

pirólise por micro-ondas atinge a temperatura programada de forma mais lenta, oscilando em pequenas taxas, até o final do procedimento.

O rendimento dos bioprodutos obtidos por ambos os processos de pirólises estão comparados na Tabela 5. Com a análise dos resultados, pode se concluir que o rendimento de biocarvão foi semelhante em ambos os sistemas, apesar da MAP ter apresentado uma produção ligeiramente superior. No entanto, o sistema assistido por micro-ondas mostrou um aumento de 100% na produção de bio-óleo quando comparado com o sistema convencional, e uma redução considerável na produção de biogás.

Tabela 5 - Comparação entre os rendimentos dos bioprodutos obtidos pela pirólise convencional e pela MAP.

Bioproduto	Rendimento (%)	
	Aquecimento convencional	MAP
Bio-óleo	28,9 ± 3,0	58,4 ± 1,0
Biocarvão	33,0 ± 10,0	40,2 ± 4,1
Biogás	38,0 ± 7,4	3,7 ± 2,8
Total	100	102

*Os percentuais de biogás foram calculados levando em consideração a diferença de massa da biomassa usada e a valores em massa formados de bio-óleo e biocarvão. **O rendimento total, para cada condição, é feito a soma dos valores médios para cada valor obtidos dos produtos.

Fonte: (Autor, 2024).

O rendimento dos bioprodutos obtidos pela MAP, bem como as demais condições experimentais otimizadas, podem ser observadas na Tabela 6. A produção de bio-óleo apresentou rendimento satisfatório, sendo superior ao observado no emprego da pirólise com aquecimento convencional. O biocarvão também foi produzido de forma satisfatória, cujo rendimento foi similar ao observado no sistema com aquecimento convencional. A produção de biogás foi relativamente baixa, o que foi considerado como uma vantagem pela dificuldade de coleta e armazenamento do volume desse bioproduto gerado.

Tabela 6 – Figuras de mérito do sistema MAP proposto.

Figuras de mérito	
Biomassa	Casca de arroz
Quantidade	16 g
Aquecimento	Micro-ondas
Absorvedor de micro-ondas	SiC

Reator	Tubo cilíndrico de quartzo
Temperatura	500 °C
Tempo total	10 min
Bioprodutos	
Bio-óleo	58,4 ± 1,0
Biocarvão	40,2 ± 4,1
Biogás	3,7 ± 2,8
Teor de água (Bio-óleo)	21,0 ± 2,0 %
Acidez total (Bio-óleo)	79,3 ± 0,8 mg KOH g ⁻¹

* Resultados de rendimentos dos bioprodutos, avaliados na melhor condição de tempo e temperatura.

Fonte: (Autor, 2024).

5. CONCLUSÃO

No presente trabalho foi avaliada a produção de bioprodutos através da pirólise assistida por micro-ondas (MAP) de casca de arroz. Os produtos obtidos foram analisados como forma de apresentar uma caracterização mínima com a finalidade de mostrar a viabilidade de emprego da energia micro-ondas para esse tipo de processo.

O sistema de MAP de casca de arroz proposto foi avaliado de forma que o maior rendimento possível de bio-óleo fosse obtido. Para isso, diferentes condições de temperatura e tempo de pirólise foram avaliados, onde se constatou que a melhor condição foi de 500 °C em um tempo de pirólise total de 10 min. Nessa condição, foi possível a produção de 58,4% de bio-óleo, 40,2% de biocarvão e 3,7% de biogás. Desse modo, ao se comparar o sistema convencional de pirólise com a MAP, percebeu-se um menor rendimento de bio-óleo, cerca de 50% inferior com o sistema com aquecimento convencional. Além disso, pode-se observar que a MAP, ao ser comparada com o sistema convencional, apresentou um aquecimento e resfriamento mais rápidos, viabilizando uma otimização de tempo de processo, além de fornecer ótimos resultados em condições reacionais de temperatura relativamente mais brandas.

Com relação à caracterização dos bio-óleos e biocarvões produzidos, foi feita a determinação da acidez, teor de água, concentração de metais (análise elementar) e análise por infravermelho. A determinação do teor de água nas duas fases do bio-óleo permitiu constatar um baixo teor de água na fração oleosa, enquanto na fração aquosa (menos densa) foi detectado em torno 50% de água, o que permitiu concluir que existe a presença de outros compostos nessa fase que podem apresentar valor agregado. Nesse sentido, a avaliação de um processo de refino do bio-óleo precisaria ser desenvolvido, o que foge ao escopo da presente investigação.

A análise por infravermelho, para avaliação de grupos funcionais, permitiu correlacionar as estruturas/moléculas presentes nos bioprodutos. Através da análise FT-IR foi possível observar a presença de alguns grupos funcionais, como por exemplo O-H, C=O, que demonstram a presença de celulose, hemicelulose e lignina nas amostras *in natura* da casca de arroz, mas que não estavam presentes nos produtos obtidos.

Desta forma, é possível concluir que o trabalho proposto alcançou seu objetivo, permitindo a realização de pirólise por micro-ondas com emprego da matéria-prima agroindustrial, como a casca de arroz, apresentando um maior rendimento do bio-óleo

e um menor tempo de processo (considerando resfriamento e rampas de aquecimento), quando comparado ao sistema convencional.

REFERÊNCIAS

- ABNISA. F. Utilization of oil palm tree residues to produce bio-oil and bio-char via pyrolysis. **Energy Conversion and Management**, v.76, páginas 1073-1082, dezembro 2013. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.08.038> >.
- A. Oasmaa, D.C. Elliott, J. Korhonen, Acidity of Biomass Fast Pyrolysis Bio-oils, *Energy & Fuels*. 24 (2010) 6548–6554. Disponível em : <<https://doi.org/10.1021/ef100935r>>.
- ALLENDE.SCARLETT; BRODIE.GRAHAM; JACOB.MOHAN V.; Breakdown of biomass for energy applications using microwave pyrolysis. A Technological Review. **Environmental Research**. V.226, p.115619, junho 2023. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115619> >.
- ANGEL. M. D.J; Characterization of ash from combustion of rice husk in a fluidized bed reactor. **Química Nova**, v. 32, Nº 5, páginas 1110-1114, abril 2009.
- ANWAR, Z; GULFRAZ, M; IRSHAD, M; Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlocking the future bio-energy: A brief review, **Journal of radiation research and applied sciences**. 2014,1 e 11.
- BANERJEE, P; WOSSINK;, A; Y, T; A, I;. How significant is energy efficiency in mitigating CO₂ emissions? Evidence from OECD countries. Disponível em **Science Direct**, *Economia Energética*, 2018, 200-221.
- Bakar. MS. A, Titiloye J .O.Catalytic pyrolysis of rice husk for bio-oil production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 103 (2013). 362-368.
- BAZARGAN. ALIREZA.; GEBREEGZIABHER. TESFALET.; HUI. CHI-WAI.; MCKAY. GORDON.; The effect of alkali treatment on rice husk moisture content and drying kinetics. **Biomass and Bioenergy**. v.70,p.468-475, novembro 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0961953414003985> >.
- BENSIDHOM. G. Pirólise rápida de biomassa de tamareira usando Py- GCMS. **Journal of the Energy Institute**. V. 99, páginas 229- 239, dezembro de 2021. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1743967121001665> >.
- BRETHAUER. SIMOME.; WYMAN. CHARLES E.; Review: continuous hydrolysis and fermentation for cellulosic ethanol production. **Bioresour. Technol.** V101, n.13, p 4862-4874, julho 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852409015132> >.
- BISWAS, B.; SINGH. RAWEL; KUMAR. JITENDRA.; SINGH. RAGHUVIR.; GUPTA. PIYUSH.; KRISHNA. BHAIYAB.; BHASKAR. THALLADA. Comportamento de pirólise da palha de arroz sob dióxido de carbono para a produção de bio-óleo. **Energia Renovável**, v.129, p 686-694, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960148117303555>>.

BIRADAR, C. H.; SUBRAMANIAN, K.A.; DASTIDAR, M.G.; Production and fuel quality upgradation of pyrolytic bio-oil from jatropha curcas de-oiled sud cake. **Feel**, v.119, páginas 81-89, 1 março 2014. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.11.035>>.

BIZZI, C.A.; CRUZ, S.M.;SCHIMDT, L.;BURROW, R.A.; BARIN,J.S.;PANIZ,J.N. G.;FLORES, E.M.M. Maxwell-Wagner Effect Applied to Microwave-Induced Self-Ignition: A Novel Approach for Carbono- Based Materials. **Analytical Chemistry**, v.90, n.7,p.4363-4369, 2018.

BRIDGWATER.A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**. v.38, p.68-94, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>>.

BURATTO, G.W.; COSTA, J.V., RIBEIRO, B.C. ; GUERI, D.V.M. ; Análise da co-gaseificação de resíduos de biomassa na serra catarinense e avaliação da eficiência ambiental desta tecnologia. **Revista Gestão e Sustentabilidade Ambiental**, v.4, páginas 473-481, Florianópolis, dezembro 2015.

Disponível em: <https://portaldeperiodicos.animaeducacao.com.br/index.php/gestao_ambiental/article/view/3386/2426>. CHANDRASEKARAN.S.; RAMANATHAN. S.; BASAK.T.; Processamento de alimentos por micro-ondas uma revisão. **Pesquisa Alimentar Internacional**. v.52, nº 1, p.243-261, junho de 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.02.033>>.

CHANTANUMAT, Y. PHETWAROTAI, W. SANGTHONG. S, PALAMANIT, A. SAIFULLAH. M.; BAKAR. ABU; CHEIRSILP E PHUSUNTI. B.N. Caracterização de bio-óleo e biocarvão provenientes de pirólise lenta de plantações de dendzeiros e resíduos de fábricas de dendê. **Conversão de Biomassa e Biorrefinaria**. v.13, p. 13813-13825, n.15, 2023. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13399-021-02291-2>.

CANCHÉ- ESCAMILLA. GONZALO; AGUILLÓN- GUIN, LEE. ARANDA; BAREHONA.FELIPE PÉREZ. Characterization of bio-oil and biochar obtained by pyrolysis at higher temperatures from the lignocellulosic biomass of the henequen plant. *Revista de Ciclos de Materiais e Gestão de Resíduos*. V.2,p.751-762, 2022. Disponível em: < <https://link.springer.com/article/10.1007/s10163-022-01361-5> >.

DA SILVA, P.R.N; GONÇALVES, G.R; FREITAS,J.C.C; Preparação, caracterização e avaliação na gaseificação de celuligninas de bagaço de cana e casca de arroz: caso de reaproveitamento de resíduos lignocelulósicos. **Revista Virtual Química**, 2016, 8 (5), 1262- 1276.

DEDAVID, BERENICE ANINA, GOMES, CARMEM ISSE, MACHADO, GIOVANANA. Microscopia Eletrônica de Varredura. Aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. **Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise (CEMM) do IDEIA- PUCRS**, Porto Alegre, 2007.

DOMINGUES. M.G.; ROCCO, J.A.F.F. Propriedades de proteção térmica do carvão de silício em revestimentos cerâmicos. **Química Nova**, v.44. nº 1, p.41-47, 2021.

DOUVRIS. C. How ICP-OES changed the face of trace element analysis: Review of the global application landscape. **Science of the Total Environment**. v.905, p. 167242, dezembro 2023. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969723058692>>.

DOS SANTOS, R. O.; CORRÊA, F.C.N.; DE FRANÇA, L. F. Processo de transformação da torta de mesocarpo do dendê para obtenção de biocombustíveis. **Revista Ciência Agrária**, v.62, 2019. Disponível em: <<http://repositorio.ufra.edu.br/jspui/bitstream/123456789/1430/1/> > .

EROL. M.; HAYKIRI-ACMA. H.; KUÇUKBAYBAYRAK.S. Calorific value estimation of biomass from their proximate analyses data. **Renewable Energy**.v.35, n 1, p.170-173, janeiro 2010. Disponível em :

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148109002298>>.

ESTACIONE, LÍDIA, K. E. Contribuição de componentes ácidos para o índice de acidez total (TAN) do bio-óleo. **Combustível**,v.200,página 171-181, 15 de julho. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236117302995>>.

F. Yu, S. Deng, P. Chen, Y. Liu, Y. Wan, A. Olson, D. Kittelson, R. Ruan, Physical and chemical properties of bio-oils from microwave pyrolysis of corn stover, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 137–140 (2007) 957–970. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s12010-007-9111-x> >.

FERREIRA, D. L. M. I. Biomassa de microalgas como matéria prima para produção de biocombustíveis: Uma visão geral. **IV Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. VI workshop de Engenharia de Petróleo, 2021.

FERRY. G. JAMES. Fundamentals of methanogenic pathways that are key to the biomethanation of complex biomass. **Current opinion in biotechnology**. V.22, n.3,p.351-357, junho 2011. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958166911000747> >.

FERNANDES. J.P.C; Monoqueima de porcelanas esmaltadas em forno de micro-ondas. **Cerâmica**, v.59, páginas 545-550, 2013. Disponível em: < <https://doi.org/10.1590/S0366-69132013000400009> >.

FELIX. G. J.; Reatores de leito fixo concorrente e fluidizado borbulhante na gaseificação da biomassa quando utilizados para geração de energia elétrica. **Revista Processos Químicos**, v.15, n.29, julho 2021.

FIGUEIRÊDO. MARIA. CLÉA. BRITO DE; Life cycle assessment of cellulose nanowhiskers. **Journal of cleaner production**. V.35, p. 130-139, novembro 2012. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652612002569> > .

FONSECA. GOMES. FREDERICO.; FUNKE. AXEL.; NIEBELY.ANDREAS.; DIAS. SOARES. PAULA. ANA.; DAHMEN. NICOLAUS. Moisture content as a design and operational parameter for fast pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. V.139,p 73-86, março de 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237018310040>>.

GINÉ. MARIA FERNANDA. Plasma Acoplado Indutivamente ICP-AES. Centro de **Energia Nuclear na Agricultura- CENA**, Piracicaba, São Paulo, 1998.

GOLDEMBERG, José. Biomassa e energia. **Química nova**, v.32, p.582-587, 2009. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/qn/a/L6Pd3ZKdPqc4pZ4TQn5RyQy> >.

GUTMANN. B.; OBERMAYER. D.; REICHART. B.; PREKODRAVAC. B.; IRFAN. M.; KREMSNER. M.; KAPPE. O. Sintered silicone carbide: A new ceramic vessel material for microwave chemistry in single- mode reactors. **Chemistry a European Journal**. v.16, n 40, p.12182-12194, outubro de 2010. Disponível em: <<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/chem.201001703> >.

HADIYA, V. Produção de biochar com melhoria da pirólise assistida por micro-ondas: cenário atual, desvantagens e perspectivas. **Tecnologia de Recursos Biológicos**. V.355, julho de 2022, página 127303. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.08.038>>.

HANKE. DANIEL. Produção e caracterização de biocarvão a partir de diferentes fontes de biomassa vegetal: aproveitamento de resíduos arbóreos e agrícolas sem destinação apropriada. **Revista Brasileira de Meio Ambiente**. V.10, n.2, páginas 058-077, fevereiro 2022.

Haitão H,WCh, LC. Chemical elemental Characteristics of Biomas Fuels in China. Elsevier. **Biomass and Bioenergy** 27. (2004).119-130.

HENARY, M.; KANANDA, C.; ROTOLO, L.; SAVINO,B.; OWENS, E.A.;CRAVOTTO, G. Benefits and applications of microwave-assisted synthesis of nitrogen containing heterocycles in medicinal chemistry. **RSC Advances**, v.10, n.24, p.14170-14197,2020.

Huang. Y, F, Chiueh P-T, Huikuan W, S- L Lo. Microwave pyrolysis of rice straw: Products, Mechanism, and Kinetics. **Bioresource Technology** . 142 (2013) 620-624

Hossain S, Mathur L, Roy P.R. Rice husk/rice husk ash as an alternative source of silica in ceramics. **A review, Journal of Asian Ceramic Societies** , 6:4 , 299-313,2018. 4.

HOU, J; ZHANG, X; SHUJIA, L.;SHUDONG, Z; QIUZHUO. Z; A critical review on bioethanol and biochar production from lignocellulosic biomass and their combined application in generation of high- value by products. **Energy technol**, 2020, 8, 2000025.

JERMOLOVICIUS. A.B; Dielectric constant of porcelain and its feasibility of microwave sintering. 64º Congresso Brasileiro de Cerâmica, dezembro de 2020, Águas de Lindóia, SP.

JÚNIOR.VAZ. SÍLVIO.; SOARES. ITÂNIA. PINHEIRO. Análise Química da Biomassa- Uma Revisão das Técnicas e Aplicações. **Química Nova**, v.37,nº 4, p.709-715, 2014. Disponível em: < <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140111> >.

Kamis N. A, et al. Effects of autohydrolysis on rice biomass for reducing sugars production. Volume16, Parte 4 , 2019. **Page s** 2078-2087.

KARMEGAM, N; MUTHUSAMY, G; SUBBAIYA, R; MANIKANDAN, S; Recent development patterns, utilization and prospective of biofuel production: Emerging nanotechnological intervention for environmental sustainability- A review. Disponível em **Scienc Direct**, Fuel 314, 2022, 122757.

KIRIKKALELI, D.; KHAN,Y; SONG, H; HASSAN T; Energy efficiency a source of low carbon Energy sources? Evidence from 16 high- income OECD economies. **Journal Homepage, w. elsevier com/ locate /energy**, Energy 243, 2022, 123063.

KOLAWOLE. J. T.; BABAFEMI. A.J.; FANIJO.; E.; PAULO. S. CH.; COMBRINCK.R. State-of-the-art review on the use of sugarcane bagasse ash in cementitious materials. **Cement and concrete composites**. v.118, p. 103975, abril 2021. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0958946521000457> >.

KRUG, Francisco José; FÁBIO RODRIGO PIOVEZANI ROCHA. **Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar**. 2.ed [s.l.s.n.] 590 p.

KRUSE. ANDREA.; DAHMEN. NICOLAS.; Water- A magic solvent for biomass conversion. **The Journal of Supercritical Fluids**. v.96, p.36-45, janeiro 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844614003271>> .

LEE, D; NAM, H; SEO, M.W; LEE, S H, TOKMURZIN, D; WANG, S; PARK, Y-K; Recent progress in the catalytic thermochemical conversion process of biomass for biofuels. **Chemical Engineering Journal**, 447, 2022,137501.

LIMA, Ariel Almeida; SILVA, Daniel Pereira; SILVA, Isabelly Pereira. Prospecção de tecnologias de gaseificação de biomassa. **Anais do IX SIMPROD, 2017**.

LIMAYEM, A.; RICKE, C.S. Lignocellulosic biomass for bioethanol production. Current perspectives, potential issues and future prospects. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.38, p. 449-467, agosto 2012.

LORA, Electro Eduardo Silva et al. Gaseificação e pirólise para conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis. **Biocombustíveis, Interciência**, V.1, p.411-498, 2012.

LUGOVOY, Y. V. Fast pyrolysis of flax schive in a screw – type reactor. **Chemical Enginuring e Tecnology**. V.44, nº 11, p 2056-2063, 02 setembro, 2021. Disponível em: < <https://doi.org/10.1002/ceat.202100251>>.

M. Staš, M. Auersvald, L. Kejla, D. Vrtiška, J. Kroufek, D. Kubička, Quantitative analysis of pyrolysis bio-oils: A review, *TrAC Trends Anal. Chem.* 126 (2020) 115857. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115857>>

MENÉNDEZ, J. A.; ARENILLAS, A; FIDALGO, B.; FERNÁNDEZ, Y.; ZUBIZARRETA, L.; CALVO, E. G.; BERMÚDEZ, J.M. Microwave heating processes involving carbon materials. **Fuel Processing Technology**, v.91, n.1, p.1-8, jan.2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382009002513>>.

MEERMANN. BJORN; NISCHWITZ.VOLKER. ICP-MS for the analysis at the nanoscale- a tutorial review. *Revista de Espectrometria Atômica Analítica*, v.33, n .9, p.1432-1468, julho 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C8JA00037A>> .

MISHRA. R. R.; SHARMA.A.K. A Review of Research Trends in Microwave Processing of Metal- Based Materials and Opportunities in Microwave Metal Casting. **Critical Reviews In Solid and Materials Sciences**. v.41, nº 3, p.217-255, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/10408436.2016.1142421>> .

MISHRA.KUMAR. RANJEET.; MOHANTY.KAUSTUBHA. Kinetic analysis and pyrolysis behaviour of waste biomass towards its bioenergy potencial. **Bioresource Technology**, v.311, p.123480, set de 2020. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852420307525>>.

MOTA, F.d.A.d.S. Pyrolysis of lignocelulose biomass: A Review. **Revista Geintec**, ISSN.2237-0722, V.5, n.4, páginas 2511-2525. São Cristão, SE, 2015. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/profile/Renan-Viegas-2/publication/287404935>> .

MOSIER, N. Features of promising Technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v.96, p.673-686, abr.2005. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852404002536>>.

MOREIRA.SILVINO.I. Microscopia Eletrônica de Varredura. XX Simpósio de Manejo de Doenças de Plantas. Janeiro 2023. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/367545592>> .

MORALI. UGUER.; YAVUZEL. NAZAN.; SENSOZ. SEVGI.; Pyrolysis of hornbeam (*carpinus betulus L.*) Sawdeest: characterization of bio-oil and bio-char. **Tecnologia de Recursos Biológicos**. V.221,p. 682-685, dez 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852416313487>>.

MUNALULA. FRANCIS.; MEINCKEN. MARTINA.; Na evaluation of South african fuelwood witer regards to calorific value and environmental impact. **Biomass na Bioenergy**. v.33,n.3. p. 415-420, 2009. Disponível em : <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953408002109>> .

NAVEED. HAMZA. MUHAMMAD. Cellulosic biomass fermentation for biofuel production. **Review of artificial intelligence approaches**. V189, n b, p.113906, janeiro 2024. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032123007645>> .

OLIVEIRA. T. J. P. Pirólise rápida de casca de soja: comparação entre o bio-óleo proveniente e os vapores gerados na pirólise analítica. *Blucher Chemical Engineering Proceending*, v.1, n.2, p 5823-5830, Florianópolis, 2015.

PANG. SHUSHENG. Avanços na conversão termoquímica de biomassa lenhosa em energia, combustíveis e produtos químicos. **Avanços da Biotecnologia**. v 37. N 4, páginas 589- 597, julho-agosto de 2019. Disponível em:
< <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.11.004> >.

PAVIA. DONAL L.; LAMPMAN.GARY M.; KRIZ. GEORGE S.; VYVYAN. JAMES. R. Introdução a Espectroscopia. **Ungage Learning**, 2ª. Ed. São Paulo, 2015.

M. Garcia-Perez, X.S. Wang, J. Shen, M.J. Rhodes, F. Tian, W.-J. Lee, H. Wu, C.-Z. Li, Fast Pyrolysis of Oil Mallee Woody Biomass: Effect of Temperature on the Yield and Quality of Pyrolysis Products, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 1846–1854. Disponível em : <https://doi.org/10.1021/ie071497p>.

PIROTA, B.P.D.R. Characterization off ungi isolated from the amazona region for the potential of biomass- degrading enzymes production. *Ciência Rural*, Santa Maria, v.45, n.9, p .1606-16 12, set, 2015. Disponível em:
< scielo.br/j/cr/a/KmJHhqRk6gM5gW7Y4VXWHGq > .

RAZZAQ.T.;KREMSNER.J.M; KAPPE.C.O; Investigando a existência de micro-ondas não térmicas/ específicas. Efeitos usando elementos de aquecimento de carboneto de silício como energia moduladores. **The Journal of Organic Chemistry**, v.73, p.6321-6329, 2008. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/jo8009402> > .

TAPANES, O. N. Tecnologias de pré-tratamento para pirólise rápida do bagaço de cana-de- açúcar: Uma revisão bibliográfica. *Acta Scientiae et Technicae*, v.6, n.1, p.33-61, junho 2018. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/profile/Pedro-Beaton/publication/330862811> > .

TSUKUI, A; REZENDE, C. M; Extração Assistida por Micro-ondas e Química Verde. **Revista Virtual de Química**, v.6, n.6, páginas 1713-1725, novembro de 2014. Disponível em: < [10.5935/1984-6835.20140111](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140111) >

SANTOS- ROCHA, R.S.M.; Otimização de parâmetros operacionais do pré- tratamento da palha de cana-de- açúcar. **Scientia Plena**, v. 13, n. 3. Set 2017. Disponível em: < doi: [10.14808/sci.plena.2017.034203](https://doi.org/10.14808/sci.plena.2017.034203) >. SANTOS, A. F. Influência do tempo de contato, temperatura e concentração de solvente no pré- tratamento alcalino da palha de cana- de- açúcar. **Revista Principia. Divulgação Científica e Tecnológica do IFPB**, v.59, nº 1, p137-145, mar 2022, João Pessoa, ISSN 2447-918. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.18265/1517-0306a2021id4612> >

SENSOZ, S.; CAN, M. PYROLSIS OF PINE (Pinus Brutia Ten). Chips: 2. Structural Analysis of Bio-oil . **Energy Sources**, v.24,n.4, p.357-364, abr.2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00908310252888736> > .

SHEN. YAFEI.; YOSHIAWA. KUNIO., Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis. A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. V.21,p.371-392, may 2013. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S136403211300018X> >.

SINGH. SAUMYA.; CALÇA. KAMAL .K.; KRISHANIA. MEENA. Current perspective for bio-oil production from agricultural residues in commercialization. A review. **Jornal de Pirólise Analítica e Aplicada**. V.175, p.106160, outubro de 2023. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0165237023003042> >.

STRUHS, E. Effect of feedstocks and free-fall pyrolysis on bio-oil and biochar attributes. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. V.166, páginas 105616, setembro 2022. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237022001863> >.

SKOOG, D.A.; WEST, D. M.;HOLLER, F.J.; CROUCH.S.R.; Fundamentos de Química Analítica. **Cengage Learning**, 9º edição, 2014.

Huang Y. F, et al. Copirólise por micro-ondas de lodo de esgoto e palha de arroz . **Energia** 87 (2015).638 e 644.

MACEDO, J.E. S; SANTANA, H. E; PEREIRA, S.S . D.J; SILVA ; I.P.; RUZENE, D.S; SILVA, D. P. Syagrus coronata: processo de conversão de biomassa em bioprodutos energéticos. **Anais do XII Simpósio de Engenharia de produção de Sergipe, 2023**.

MENÉNDEZ. J. A.; Microwave heating processes involving carbon materials. **Fuel Processing Technology**, v.91, n.1, p.1-8, janeiro 2010.Disponível em:
<<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.08.021> >.

MISHRA,R. R.; SHARMA, A.K. Microwave-material interaction phenomena: Heating mechanisms, challenges and opportunities in material processing. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v.81, p.78-97, fev.2016. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359835X15003917> >.

MORO, F.M; MENDONÇA, K.A; BARNI, B.C.A.D. G; BORNIA, C. A; Global energy transformation: the participation of renewable energy in the 50 largest economy electrical matrix. **Mix Sustentável**, Florianópolis, v 5, n 4, p.115-123,nov 2019.

MOTASEMI. F.; AFZAL.M.T.; SALEMA.A.A.; Microwave dielectric characterization of hay during pyrolysis. **Industrial Crops and Products**. V. 61, p.492-498, nov 2014. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669014004798>>.

MOTASEMI.F. Microwave dielectric characterization of switchgrass for bioenergy and biofuel. **Fuel**, v.124, p.151-157, março 2014. Disponível em:
<<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.085>>.

VORHAUER- HUGET.N. Dielectric and physicochemical behavior of single thermally thick wood blocks under microwave assisted pyrolysis. **Particuology**. v.86, p.291-303, março 2024. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.partic.2023.07.004>>.

WEISS, F. Pyrolysis of landfill liability of industrial waste for charcoal generation. Eng Sanit Ambient, v.27, n51, páginas 523-531, maio /junho 2022. Disponível em: < <https://doi.org/10.1590/S1413-415220200348> >.

WAKO. F. M. Performance assessment of drop tube reactor for biomass fast pyrolysis using process simulator. **O Jornal Canadense de Engenharia Química**,V. 101, páginas 6673-7292, Issue 12, dezembro 2023. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1743967121001665>>.

WU. LIPING. Quantificação de acidez forte e fraca em bio-óleo via titulação potenciométrica não aquosa. **Combustível**, V 115, páginas 652- 657, janeiro de 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236113006911>>

YANG, Z. Recent advances in co-thermochemical conversions of biomass with fossil fuels focusing on the synergistic effects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. V. 103, páginas 384-398, abril de 2019. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032118308499> >.

YAMAN. SERDAR. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy conversion and Management**. v.45, n.5, p. 651-671, 2004.

Yin C. Microwave-assisted pyrolysis of biomass for liquid biofuels production. **Bioresour Technol** 120. (2012) 273-284.

YOSHIKAWA. NOBORU. Mecanismo de aquecimento da materia por microondas. **Aplicação de gerador semiconductor de potência de RF em aquecimento e utilização de energia**. Springer. Singapura, p.71-89, 27 março de 2020. Disponível em: < https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-15-3548-2_3 >.

ZHUANG. JINGSHUN. Observação de potenciais contaminantes em biomassa processada utilizando espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. **Ciências Aplicadas**, v.10, n12, p.4345, junho 2020. Disponível em : < <https://doi.org/10.3390/app10124345> >.