



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
Trabalho de Conclusão de Curso**



ESTUDO DE PIRÓLISE CATALÍTICA DE BAGAÇO DE MALTE EM LEITO FIXO

GIOVANA PICOLI VIEIRA

Uberlândia - MG

2019



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
Trabalho de Conclusão de Curso**



ESTUDO DE PIRÓLISE CATALÍTICA DE BAGAÇO DE MALTE EM LEITO FIXO

GIOVANA PICOLI VIEIRA

Orientador: Marcos Antônio de Souza Barrozo

Monografia de graduação apresentada à Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para a aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Engenharia Química.

Uberlândia - MG

2019

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA MONOGRAFIA DA DISCIPLINA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE GIOVANA PICOLI VIEIRA
APRESENTADA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, EM 18 DE
DEZEMBRO DE 2019.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Marcos Antônio de Souza Barrozo
Orientador (FEQ/UFU)

Eng. MSc Janáina Miranda Barbosa
Departamento de Engenharia de Alimentos/UFSJ

Eng. MSc Geraldo Daniel Ribeiro Nogueira
FEQ/UFU

À minha família

AGRADECIMENTOS

Ao finalizar este trabalho, mais um ciclo da minha vida se encerra e realizo um sonho de me tornar Engenheira Química.

Agradeço a Deus, por ter me dado forças e iluminar meus caminhos durante toda a jornada da graduação e os obstáculos que nela apareceram. Sem ti eu nada seria.

Agradeço a Nossa Senhora e a minha falecida Avó, por me nortear, me acalentarem e me fortalecerem quando estava difícil demais.

Aos meus pais, Eudes e Valnice, e ao meu irmão, Alexandre, agradeço por todo o suporte e apoio que me concederam durante toda a vida, sem vocês eu realmente não teria chegado até aqui.

Ao meu namorado Gabriel, obrigada por todo o apoio e por muitas vezes ter acreditado em mim mais do que eu mesma.

Aos amigos que fiz durante a graduação, vocês foram essenciais para a jornada ficar mais leve, tanto em sala de aula quanto fora dela. Contem sempre comigo.

Ao meu querido orientador e professor Marquinhos, muitíssimo obrigada por ter confiado este estudo a mim e pelas imensas experiências que adquiri graças a este trabalho. Levarei para mim vida a sua disponibilidade em ajudar as pessoas, sua educação e seu bom humor.

Ao Argileu, muito obrigada por tudo e por tanto. Você foi um presente que este trabalho me proporcionou, todos os ensinamentos, os auxílios e as risadas ocasionaram em uma admiração pela pessoa e pelo profissional.

A todos os professores da FEQUI/UFU, em especial aos professores: Érika, Fransérgio, Carla e Fábio; obrigada pelos momentos que me ajudaram – tirando dúvidas, se preocupando comigo e até com conversas que podiam abranger os mais diversos assuntos. Certamente vocês e o Professor Marquinhos são Mestres para mim e espero honrá-los no dia a dia da minha profissão como engenheira química.

A todos, muito obrigada!

Sonhos determinam o que você quer. Ação determina o que você conquista.

(Aldo Novak)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	ii
LISTA DE ABREVIACÕES E NOMENCLATURAS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
INTRODUÇÃO	1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 – Resíduos da agroindústria	4
2.1.2– Resíduo de cervejaria.....	5
2.2 – Processos de conversão da biomassa	8
2.2.1 – Pirólise	9
MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1 – Caracterização do Bagaço de Malte	21
3.1.1 – Tamanho e forma das partículas.....	21
3.1.2 – Caracterização química da biomassa	23
3.1.3 – Análise cinética	25
3.2 – Catalisadores	27
3.3 – Metodologia experimental	27
3.3.1 – Unidade experimental.....	27
3.3.2 – Procedimento experimental.....	29
3.3.3 – Condições operacionais	30
3.4 – Análise estatística	31
3.5 – Caracterização dos Produtos	31
3.5.1 – Análise imediata	32
3.5.2 – Análise termogravimétrica (TGA)	33
3.5.3 – Cromatografia gasosa acoplada com espectrômetro de massas (GC/MS).....	33
RESULTADOS	34
4.1 - Análise estatística.....	34
4.2 – Caracterização dos Produtos	39
4.2.1 – Análise imediata	39
4.2.2 – Análise termogravimétrica (TGA)	40

4.2.3 – Cromatografia gasosa acoplada com espectrômetro de massas (GC/MS).....	41
CONCLUSÕES	48
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 - Pirólise de uma partícula de biomassa. Adaptado de BASU (2010)	15
Figura 3.1 - Bagaço de malte após secagem.	23
Figura 3.2 - Etapas de degradação da celulose. Adaptado de Basu (2010).....	14
Figura 3.3 - Perda de massa (TG) e sua derivada (DTG) em função da temperatura na decomposição do bagaço de malte. Adaptado de Borél (2018).	26
Figura 3.4 – Biomassa preparada com aplicação do catalisador <i>in situ</i> . (a) biomassa com o catalisador básico (hidrocalumita); (b) biomassa com o catalisador ácido (zeólita HZSM-5).27	
Figura 3.5 – Unidade experimental em escala de bancada. (a) reator batelada do tipo leito fixo com resistências coleiras; (b) coluna de destilação; (c) kitassatos; (d) kitassato com sílica; (e) bomba de vácuo; (f) sistema de armazenamento e refrigeração de água; (g) bomba.....	Erro!
Indicador não definido.	
Figura 4.1 – Rendimentos de líquido, sólido e gás obtidos nos testes de pirólise de bagaço de malte em leito fixo.	35
Figura 4. 2 – Influência da taxa de aquecimento e da granulometria no rendimento de líquido. (a) Superfície de resposta; (b) Curvas de nível.....	36
Figura 4.3 – Influência da taxa de aquecimento e da granulometria no rendimento de sólido. (a) Superfície de resposta; (b) Curvas de nível.....	36
Figura 4.4 – Influência da taxa de aquecimento e da granulometria no rendimento de gás. (a) Superfície de resposta; (b) Curvas de nível.....	37
Figura 4.5 – Análise termogravimétrica do produto sólido da pirólise de bagaço de malte. ...	40
Figura 4. 6 – Composição do bio-óleo para os testes sem a presença de catalisador e, também, para os testes de pirólise catalítica.	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Composição química de diferentes subprodutos da agroindústria.	8
Tabela 3.1 - Parâmetros de tamanho e forma analisados.	22
Tabela 3.2 – Propriedades físicas do resíduo de malte.	22
Tabela 3.3 – Composição imediata das biomassas em estudos.	24
Tabela 3.4 - Composição elementar das biomassas em estudos.	24
Tabela 3.5 - Composição química das fibras lignocelulósicas dos resíduos malte em base seca.	25
Tabela 3.6 – Níveis do planejamento experimental para a pirólise de bagaço de malte.	30
Tabela 3.7– Níveis do planejamento experimental para a pirólise de bagaço de malte.	30
Tabela 4.1 – Planejamento experimental para pirólise de bagaço de malte em leito fixo e seus respectivos rendimentos líquido, sólido e gasoso.	34
Tabela 4.2 – Resultados de análise imediata para teores de umidade, voláteis e cinzas.	39
Tabela 4. 3 – Substâncias que formam a composição do bio-óleo obtido durante o teste realizado no ponto ótimo sem a utilização de catalisador.	43
Tabela 4. 4 – Substâncias que formam a composição do bio-óleo obtido através da pirólise catalítica de bagaço de malte com a utilização da zeólita ZSM-5.	44
Tabela 4. 5 – Substâncias que formam a composição do bio-óleo obtido através da pirólise catalítica de bagaço de malte com a utilização da hidrocalumita.	46

LISTA DE ABREVIACOES E NOMENCLATURAS

ZSM-5 – *Zeolite Synthetic Mobil*;

BSG – *Brewer’s Spent Grains*;

NR – Não reportado;

CO – xido de carbono;

H₂ – Hidrognio molecular;

H/C – Razão hidrogênio e Carbono;

O/C – Razão oxigênio e Carbono;

V/CF – Razão de Voláteis e Carbono Fixo;

GC/MS – Cromatografia gasosa acoplada com espectrômetro de massas;

TGA – Análise Termogravimétrica;

DTG – Análise Termogravimétrica Diferencial;

TG – Perda de massa;

RL – Rendimento líquido;

RS – Rendimento sólido;

RG – Rendimento gasoso;

%C – Teor de Carbono;

%H – Teor de Hidrognio;

%N – Teor de Nitrogênio;

%S – Teor de Enxofre;

%O – Teor de Oxignio;

ϕ – Esfericidade;

ζ - Circularidade;

RA – Razão de aspecto;

A – rea da partícula;

P – Perímetro da esfera da mesma área de projeção da partícula;

F – Comprimento de Feret;

W – Largura da partícula;

$d_{\#}$ - Diâmetro de peneira [mm];

d_a - Diâmetro da área projetada [mm];

d_p - Diâmetro de perímetro equivalente [mm];

d – Granulometria [mm];

β – Taxa de aquecimento [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$];

X_1 – Variável codificada para granulometria;

X_2 – Variável codificada para taxa de aquecimento;

R^2 – Coeficiente de correlação múltipla;

m_i – massa inicial total da amostra [g];

m_f – massa final total da amostra [g];

m_c – massa do recipiente vazio [g].

RESUMO

O aproveitamento de resíduos agroindustriais tem sido investigado no contexto de esforços globais para promover alternativas sustentáveis de gerenciamento desses resíduos. A biomassa é uma fonte de energia abundante, renovável e de baixo custo, tornando-se assim, uma boa alternativa para a diversificação da matriz energética mundial. O Brasil possui grande potencial para o desenvolvimento de tecnologias para geração de energia proveniente de biomassa, principalmente de resíduos agroindustriais, como soja, milho, arroz, rejeitos de cervejarias, biomassa florestal, etc. O bagaço de malte, principal resíduo sólido da indústria cervejeira, é destinado à alimentação animal ou descartado em aterros sanitários. Buscando um fim mais nobre para esse resíduo, estudos envolvendo a conversão termoquímica desse material foram realizados na casa. Uma unidade de pirólise em um reator de leito fixo foi projetada e instalada no Laboratório de Sistemas Particulados da Universidade Federal de Uberlândia. Este trabalho de conclusão de curso visou avaliar o efeito da taxa de aquecimento do meio reacional e da granulometria do bagaço de malte no rendimento dos produtos pirolíticos e suas características. Observou-se que, para as faixas de granulometria e taxa de aquecimento utilizadas neste trabalho, o rendimento de bio-óleo foi elevado a altas taxas de aquecimento e média granulometria, enquanto o rendimento de carvão foi maximizado para taxas de aquecimento inferiores a 30°C/min e altas granulometrias. Ademais, foi estudada a pirólise catalítica *in situ* para o ponto de máximo rendimento de bio-óleo, sendo utilizados como catalisadores a zeólita ZSM-5 (catalisador ácido) e a hidrocalumita (catalisador básico). Verificou-se que ambos catalisadores aumentaram o rendimento de bio-óleo (ZSM-5 = 59% e hidrocalumita = 55,7%) enquanto a composição do bio-óleo gerado obteve diferentes resultados, haja vista que a zeólita reduziu em maior quantia o teor de oxigenados no bio-óleo enquanto que a hidrocalumita ampliou o teor de furfural presente no produto líquido.

Palavras-chave: pirólise; leito fixo; biomassa; bagaço de malte, catalisador.

ABSTRACT

Utilization of agro-industrial waste has been investigated in the context of global efforts to promote sustainable alternatives for waste management. Biomass is an abundant, renewable and inexpensive energy source, making it a good alternative for diversifying the world's energy matrix. Brazil has great potential for the development of technologies for the generation of energy from biomass, mainly from agro-industrial waste, such as soybean, corn, rice, brewery tailings, forest biomass, etc. Malt bagasse, the main solid waste of the brewing industry, is destined for animal feed or disposed of in landfills. Seeking a nobler end to this residue, studies involving the thermochemical conversion of this material were performed in the house. A pyrolysis unit in a fixed bed reactor was designed and installed at the Federal University of Uberlândia's Particulate Systems Laboratory. This course project aimed to evaluate the effect of the rate of warming of the reaction medium and the grain size of malt bagasse on the yield of pyrolytic products and their characteristics. For the grain size and heat rate ranges used in this work, the bio-oil yield was high at high heat rates and average grain size, while the carbon yield was maximized for heat rates below 30 ° C/ min and high particle size. In addition, in situ catalytic pyrolysis was studied for the maximum yield of bio-oil, being used as catalysts zeolite ZSM-5 (acid catalyst) and hydrocalumite (basic catalyst). It was found that both catalysts increased the bio-oil yield (ZSM-5 = 59% and hydrocalumite = 55.7%) while the composition of the generated bio-oil obtained different results, given that the zeolite reduced in greater amount. the oxygenate content of the bio-oil while hydrocalumite increased the furfural content of the liquid product.

Keywords: pyrolysis; fixed bed; biomass; malt marc, catalyst.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

A energia sempre foi uma força motriz no desenvolvimento da cultura humana, estilo de vida e desenvolvimento geral por décadas, mas alcançou novos patamares na segunda metade do século XX e teve seu pico nas primeiras décadas do século XXI (GANDHI, 2018). Sendo que a produção de energia no século XX foi dominada por combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás) que representavam ainda no início do século XXI, cerca de 80% de toda a energia produzida no mundo (*World Energy Assessment*, 2000).

Recentemente, fontes de energia renovável são consideradas em todo o mundo devido a preocupações relacionadas à confiabilidade e segurança do fornecimento global de energia, levando a um interesse mundial em investigar novas tecnologias para a utilização de biomassa como fonte de energia renovável (AMIN, 2019). Em contraponto, os resíduos agroindustriais, na sua maioria, não são tratados e são subutilizados e, sem o descarte apropriado, podem causar poluição ambiental e impacto negativo na saúde humana e animal (ZIHARE *et al.*, 2018). Logo, o desenvolvimento de técnicas eficazes para usar e converter biomassa pode gerar renda e reduzir o problema do descarte (AMIN, 2019). Haja vista que as indústrias agrícolas produzem uma grande quantidade de resíduos todos os anos (ZIHARE *et al.*, 2018).

Ademais, a biomassa é originária de diferentes fontes; incluindo silvicultura, resíduos de culturas agrícolas e processamento de alimentos (AMIN, 2019). Deste modo, o uso energético da biomassa no Brasil representa uma oportunidade devido ao seu potencial para crescimento. Além de que a matriz energética brasileira se destaca no cenário global pela alta participação de fontes renováveis ($\approx 44\%$). Embora a maior parte seja hidrelétrica, o país também é o que mais utiliza energia de biomassa, cerca de 9% da matriz nacional, o que corresponde a 16% do uso mundial no setor (BORÉL, 2018).

A biomassa é uma fonte primária e renovável de energia química capaz de ser convertida em outras formas de energia, tanto diretamente pela queima para a geração de calor, quanto indiretamente na carbonização ou na produção de líquidos pirolíticos (NUNES *et al.*, 2016). São três modos de utilizar a biomassa convertida: como biocombustíveis, e.g etanol e biodiesel; como *biopower*, que é a eletricidade gerada a partir da biomassa; ou como matéria-prima para a indústria química (BORÉL, 2018). Neste ínterim, a pirólise de biomassa é uma possibilidade extremamente interessante para a utilização desse resíduo.

A pirólise é a decomposição térmica da biomassa alimentada em fragmentos menores por aquecimento na ausência de oxigênio. O rápido aquecimento da biomassa em atmosfera inerte resulta na produção de vapor orgânico composto por celulose, hemicelulose e lignina, encontrados na biomassa. Esses vapores podem ser condensados para fornecer um líquido orgânico de fluxo livre, comumente conhecido como bio-óleo (DHYANI e BHASKAR, 2017). Esse bio-óleo pode substituir qualquer outro óleo na geração de eletricidade ou aquecimento e servir como matéria-prima para a produção de materiais químicos específicos (BASU, 2010).

As condições para o processo de pirólise, ou seja, temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência, pressão, ambiente, catalisador etc., determinam profundamente a natureza dos produtos (DHYANI e BHASKAR, 2017). Em muitas situações é a forma como a energia será utilizada que determina o tipo de processo a ser seguido levando em consideração a quantidade de biomassa disponível (MCKENDRY, 2001). Em decorrência disto, existem diversos tipos de pirólises, sendo que cada uma, de acordo com suas características, tem como foco a produção dos produtos pirolíticos que serão gerados.

O conhecimento sobre a cinética da pirólise é essencial para prever o comportamento do processo, para a concepção do reator e para selecionar as condições operacionais adequadas. Diversos reatores são capazes de atingir os requisitos de transferência de calor necessários como o leito de jorro, leito fluidizado, cone rotativo, ciclones, entre outros (BASU, 2010; BRIDGWATER, 2006). A classificação dos reatores é feita quanto à movimentação das partículas em seu interior – leito fixo, nos quais não há movimento sólido através do reator durante a pirólise (reator em batelada); e leitos móveis, nos quais há movimento, seja por forças mecânicas (forno rotativo, parafuso rotativo etc.) ou pelo fluxo de fluido (leito fluidizado, leito de jorro, *entrained downflow* etc.) – e quanto ao modo de aquecimento da biomassa (BORÉL, 2018).

Ademais, a utilização de aditivos e catalisadores pode ser de grande importância no controle da qualidade do bio-óleo, sua composição química e rendimento (ADJAYE e BAKHSHI, 1995; HORNE e WILLIAMS, 1996). Sem a presença de aditivos ou de um catalisador o bio-óleo derivado da pirólise rápida é uma mistura de centenas de diferentes compostos químicos, além de ser altamente oxigenado. Além do mais, um dos propósitos do uso de catalisadores, é a redução do teor de oxigenados no bio-óleo, mesmo que processos de pirólise catalítica ainda possam gerar bio-óleo com muitos componentes oxigenados. A catálise pode ser aplicada de diferentes formas e em posições diferentes do processo. Temperaturas de pirólise mais baixas,

maior estabilidade química e física, altos rendimentos dos componentes alvo e uma melhor miscibilidade com combustíveis fósseis são algumas das metas a serem alcançadas com a utilização de aditivos e catalisadores (CARVALHO, 2016).

Considerando os aspectos apresentados anteriormente, este trabalho teve como objetivo realizar o estudo da pirólise de bagaço de malte em um reator leito fixo, o qual tem como característica principal a estagnação das partículas em seu interior durante o processo e, ainda, analisar a influência de catalisadores no processo. Sendo assim, os objetivos específicos deste estudo foram:

- Avaliar o impacto da taxa de aquecimento e da granulometria no rendimento e nas propriedades dos produtos pirolíticos;
- Selecionar catalisadores para serem empregados na pirólise visando o melhoramento do bio-óleo.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada a revisão bibliográfica realizada para desenvolvimento deste trabalho, no qual serão expostos conceitos importantes sobre resíduos da agroindústria - mais especificamente sobre o malte residual de cervejarias - e sobre os modos de aproveitamento destes resíduos através dos diversos tipos de pirólise e os produtos gerados desse processo.

2.1 – Resíduos da agroindústria

Atualmente, várias fontes de energia são utilizadas tais como combustível, gás natural, energia eólica e energia solar. Ademais, é importante obter energia de fontes seguras, confiáveis e ambientalmente corretas. Portanto, a utilização de fontes de energia renováveis ganhou destaque principalmente nas últimas duas décadas. A maioria dos países ao redor do mundo prefere substituir fontes de energia convencionais, como óleo combustível, carvão e gás, por fontes renováveis de energia, como eólica, solar e geotérmica, devido a crescentes preocupações ambientais e questões de sustentabilidade (ILBAHAR *et al.*, 2019).

Contudo, as tecnologias disponíveis permitem o aproveitamento de energia eólica, hidrelétrica e geotérmica, mas estão limitadas a locais onde elas são acessíveis e são principalmente destinadas para a geração de eletricidade (WOO GO *et al.*, 2019). Enquanto os resíduos agroindustriais, na sua maioria, não são tratados e são subutilizados; e sem o descarte apropriado, podem causar poluição ambiental e impacto negativo na saúde humana e animal. Ademais, as indústrias agrícolas produzem uma quantidade considerável de resíduos todos os anos. Esses resíduos podem ser usados para a produção de bioenergia (ZIHARE *et al.*, 2018).

Mundialmente, o Brasil é conhecido por sua grande capacidade de produção agrícola, muitas vezes refletida na exportação de *commodities* agrícolas, assim gerando biomassa. Entretanto, ainda que seja estratégica a produção e exportação de tais *commodities*, a probabilidade e/ou possibilidade de agregar valor à biomassa deve ser considerada como uma oportunidade e base de dados para conhecimentos técnico-científicos nacionais e de redução de impactos ambientais (VAZ JÚNIOR, 2011).

No Brasil, tem-se o bagaço de cana-de-açúcar gerado em larga escala pelo setor sucroalcooleiro (BRASIL, 2002; MCKENDRY, 2002). Cada tonelada de cana-de-açúcar processada gera em torno de 140 kg de bagaço (CENBIO, 2003). Entre 60 e 90% deste resíduo é utilizado pela própria indústria sucroalcooleira como combustível para geração de energia e calor. Entretanto, existe ainda um excedente que gera problemas ambientais e de estocagem (SUN et al., 2004). Devido à preocupação com a destino deste e de outros diversos outros subprodutos gerados pela agroindústria, há uma grande gama de possíveis fontes de bio-óleo sendo estudadas, tais como: palha de cevada (ZHU et al., 2015), casca de eucalipto (CHEN et al., 2015), farelo de mamona (DOUMER et al., 2015), sorgo sacarino (CARVALHO et al., 2015), casca de arroz (ALVAREZ et al., 2014), entre outras.

A biomassa é reconhecida por compatibilidade ambiental, viabilidade econômica, ampla disponibilidade e enorme abundância de resíduos e subprodutos de vários processos agroindustriais. Por exemplo, o setor cervejeiro nigeriano, que depende em grande parte da cevada maltada, sorgo e milho para a produção de bebidas, produz uma grande quantidade de resíduos de biomassa anualmente. À medida que esses grãos passam pelos processos de beneficiamento, um dos resíduos agroindustriais frequentemente gerados são os grãos residuais da cervejaria (*BSG, brewer's spent grains*) (BALOGUN et al., 2017).

2.1.2– Resíduo de cervejaria

O malte é a matéria-prima resultante da germinação de qualquer cereal sob condições controladas (BORÉL, 2018). O resíduo de malte um resíduo sólido que resta da cevada após a separação e filtração do mosto. O bagaço de malte é o mais abundante subproduto da indústria cervejeira, representando cerca de 85% dos co-produtos gerados em todo o processo (MUSSATTO et al., 2006). Borél (2018), estimou que a produção de 2016 gerou 5,88 milhões de toneladas de bagaço de malte desperdiçado, uma vez que cada litro de cerveja corresponde a 0,03 kg de bagaço de malte seco (BECIDAN et al., 2007).

Sendo o terceiro maior produtor de cerveja no mundo, o Brasil detém o setor cervejeiro mais importante do mercado sul-americano e um dos mercados mais relevantes na economia brasileira (BRASIL, 2005). Segundo a Associação Brasileira da Indústria da Cerveja (CervBrasil), a produção foi de aproximadamente 14 bilhões de litros de cerveja em 2017, o que corresponde a 420.000 toneladas de resíduo seco (BORÉL, 2018).

Assim o aumento do custo de disposição deste resíduo tem impulsionado a busca por

alternativas de aproveitamento, não só da perspectiva da cervejaria, que pode se beneficiar da valorização deste subproduto, mas também de uma perspectiva ambiental (MAHMOOD *et al.*, 2013; LYNCH *et al.*, 2016). A principal aplicação do BSG está principalmente ligada à alimentação animal combinada favoravelmente com adubo verde (POERSCHEMANN *et al.*, 2014). É usado como alimento animal devido ao seu grande conteúdo de fibras (60%) e proteínas (20%) (BEM-HAMED *et al.*, 2011).

A importância da biomassa úmida como matéria-prima industrial é prejudicada por sua deterioração química e sua suscetibilidade a ataques microbianos, resultando em rápida colonização por bactérias (POERSCHEMANN *et al.*, 2014). Portanto, para ser considerado como matéria-prima de energia potencial, devem ser adotados métodos para reduzir significativamente seu teor de umidade (MAHMOOD *et al.*, 2013). O que seria viável, visto que a composição química do BSG indica que ele pode ser valioso como matéria-prima para a produção de energia (TAVASOLI *et al.*, 2009).

O BSG é constituído pelas cascas que cobrem o grão original de malte de cevada em mistura com parte das camadas de pericarpo e revestimento de sementes que são obtidas como material sólido residual após a etapa de elaboração do mosto. Em alguns casos, de acordo com o tipo de cerveja que será produzida, outros cereais, como milho, arroz, trigo, aveia, centeio ou sorgo podem ser usados em mistura com o malte de cevada para a elaboração do mosto. Nesses casos, a parte insolúvel desses grãos após o processo de trituração é separada com BSG como uma fração única. Portanto, o BSG pode ser derivado apenas de malte de cevada ou de uma mistura de malte de cevada com adjuntos (outros grãos de cereais) (MUSSATTO, 2013). Devido a isto, o BSG é popularmente conhecido como bagaço de malte.

Quando comparado com outros subprodutos agroindustriais (Tabela 2.1), os resíduos de cervejaria apresentam menor teor de celulose, mas semelhante teor de lignina, o que permitiria seu uso como matéria-prima para a produção de compostos valiosos, como: carvão ativado, compostos fenólicos, dispersantes, agentes emulsificantes e quelantes pesticidas, fertilizantes, polímeros, adesivos, componentes de resinas, etc. (MUSSATTO *et al.*, 2007). Por outro lado, o BSG apresenta um elevado teor de hemicelulose, superior ao presente em vários outros subprodutos da cultura, incluindo palha de arroz, palha de trigo, casca de arroz, palha de cevada e palha de aveia. A proteína no BSG também está presente em níveis elevados, enquanto em subprodutos de outras culturas é geralmente encontrada em proporções menores (MUSSATTO, 2013).

Tabela 2.1 – Composição química de diferentes subprodutos da agroindústria.

Componente (g/kg base seca)	Palha de Arroz	Palha de Trigo	Palha de Cevada	Palha de Aveia	Casca de Arroz	Casca de Cevada	Espigas de Milho	Palha de Milho	Bagaço de Cana-de- açúcar	Borra de café
Celulose	434	450	401	398	367	214	344	407	431	86
Hemicelulose	229	161	222	234	173	325	343	266	252	367
Lignina	172	241	194	182	213	192	188	260	229	NR
Grupos Acetil	NR	NR	17	18	16	17	31	NR	NR	22
Proteínas	NR	NR	34	25	25	59	43	NR	NR	136
Cinzas	114	68	35	39	143	155	13	43	28	16
Extrativos	NR	80	NR	NR	88	14	5	23	43	NR

NR, Não reportado

Fonte: MUSSATTO et al. (2007)

Logo, uma alternativa do uso de BSG, com possível maior lucratividade, é a conversão termoquímica desse resíduo em biocombustível ou *commodities* químicas valiosas por processo de pirólise (BORÉL *et al.*, 2018). A pirólise é uma tecnologia térmica proeminente devido ao seu investimento de capital relativamente baixo e ao seu potencial de produzir três produtos finais distintos (gases não condensáveis, orgânicos líquidos e resíduos sólidos) que são adequados para várias aplicações. O uso de amostra de BSG úmido para pirólise aumenta a necessidade de energia em termos da entalpia de vaporização necessária para a evaporação da umidade (CELAYA *et al.*, 2015; GOLDFARB *et al.*, 2015). Sendo assim, é recomendado um pré-tratamento no resíduo de cervejaria de modo a minimizar seu teor de umidade, como por exemplo a secagem do material.

2.2 – Processos de conversão da biomassa

Existem muitas tecnologias de conversão energética da biomassa, adequadas para aplicações em pequena e grande escalas. Elas incluem gaseificação, métodos de produção de calor e eletricidade (cogeração), recuperação de energia de resíduos sólidos urbanos e gás de aterros sanitários além dos biocombustíveis para o setor de transportes (etanol e biodiesel) (World Energy Assessment, 2000).

A conversão de biomassa pode ser dividida de acordo com rota utilizada, podendo ser a rota bioquímica ou a rota termoquímica. Na conversão bioquímica, as moléculas de biomassa são decompostas em moléculas menores por bactérias ou enzimas. Esse processo é mais lento que a conversão termoquímica, mas não requer muita energia externa. As três principais rotas de conversão bioquímica são:

- Digestão (anaeróbica e aeróbica);
- Fermentação;
- Hidrólise enzimática ou ácida.

Os principais produtos da digestão anaeróbica são o metano e o dióxido de carbono, além de um resíduo sólido. Quanto a fermentação, é o método mais utilizado, onde açúcar (cana-de-açúcar, etc.) ou amido (milho, etc.) produzem etanol. Envolve um processo relativamente simples, onde a levedura ajuda a fermentar o açúcar ou o amido em etanol e dióxido de carbono. Contudo, a produção e o refino de etanol comercializável requerem uma grande quantidade de energia (BASU, 2010).

Já as possibilidades de rotas termoquímicas são mais amplas, visto que os processos termoquímicos convertem a biomassa utilizando o aquecimento do material. A produção de energia térmica é o principal fator para essa rota de conversão que possui quatro caminhos amplos:

- Combustão;
- Gaseificação;
- Liquefação;
- Pirólise.

A combustão pode ser aplicada para matérias-primas de biomassa com conteúdo de água de no máximo 60%. A combustão de biomassa é um processo complexo que consiste em reações heterogêneas e homogêneas consecutivas. As principais etapas do processo são secagem, desvolatilização, gaseificação, combustão de carvão e oxidação em fase gasosa (NUSSBAUMER, 2003). Esse processo normalmente é utilizado para converter a biomassa em carvão e cinzas, porém também gera diversos gases poluentes como subprodutos.

A gaseificação converte combustíveis fósseis ou não fósseis (sólidos, líquidos ou gasosos) em gases e produtos químicos úteis. Requer um meio de reação, que pode ser gás ou água supercrítica. Os meios gasosos incluem ar, oxigênio, vapor subcrítico ou uma mistura destes. A gaseificação de biomassa em CO e H₂ fornece uma boa base para a produção de combustíveis líquidos para transporte, como a gasolina, e produtos químicos sintéticos, como o metanol. Também produz metano, que pode ser queimado diretamente para produção de energia (BASU, 2010).

A liquefação hidrotérmica, a qual é realizada em meio aquoso, é geralmente realizada a 280 e 370 °C e entre 10 e 25 MPa (BEHRENDT *et al.*, 2008). Nessas condições, a água ainda está no estado líquido e possui uma variedade de propriedades exóticas. A química da liquefação hidrotérmica é complicada e altamente dependente do substrato. Os principais produtos são biocrudes com um valor relativamente alto de aquecimento, carvão, substâncias solúveis em água e gás (TOOR *et e.*, 2011).

2.2.1 – Pirólise

Ao contrário da combustão, a pirólise ocorre na ausência total ou parcial de oxigênio, exceto nos casos em que a combustão parcial é permitida para fornecer a energia térmica

necessária para esse processo (BASU, 2010). Ademais a pirólise se destaca, quando comparada com os tipos diferenciados de processos, por gerar produtos (líquidos, sólidos e gasosos), com valores agregados que podem ser usados como fonte de combustíveis, entre outros usos (PEDROZA, 2011). O líquido é um precursor do bio-óleo, que pode ser tratado com hidrogênio para produzir "diesel verde" ou "gasolina verde" (BASU, 2010), dentre outros produtos de alto valor agregado, tais como fenóis e furfural.

No processo de pirólise, temperaturas mais baixas do processo e tempos de permanência de vapor mais longos favorecem a produção de carvão vegetal. Enquanto altas temperaturas e tempos de permanência mais longos aumentam a conversão de biomassa em gás e temperaturas moderadas e tempo de permanência de vapor curto são ideais para a produção de líquidos. Sempre são produzidos três produtos, mas as proporções podem variar em uma ampla gama, ajustando os parâmetros do processo (BRIDGWATER, 2012). Em decorrência destes parâmetros de processos foram desenvolvidas algumas variações de pirólise, são elas:

- Pirólise lenta;
- Pirólise intermediária;
- Pirólise rápida;
- Pirólise ultrarrápida.

Na pirólise lenta utilizam-se baixas taxas de aquecimento (menos de 2 °C/s), baixa temperatura (inferior a 500 °C) e tempos de residência elevados dos produtos no processo (gás: maior do que 5s e sólida pode ser minutos, horas ou dias). Tem como objetivo maximizar o resíduo carbonáceo (sólidos) como, por exemplo, na produção clássica de carvão a partir da biomassa, devido à volatilização lenta do combustível, bem como as reações secundárias de polimerização e de coque dos produtos mais voláteis (PARADELA, 2012). Devido a isto, é composta por sistemas conhecidos como "carvoarias" ou sistemas contínuos com aquecimento lento da biomassa acima de 400 °C na ausência de oxigênio (LAIRD et al., 2009). A pirólise lenta de madeira, com tempo de resistência de 24 horas, foi uma tecnologia muito comum nas indústrias até o início do século XX, em que eram obtidos como principais produtos o carvão, ácido acético, metanol e etanol a partir da madeira (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006).

Já a pirólise intermediária, ou convencional, é definida como a pirólise que ocorre sob taxas de aquecimento pequenas (DEMIRBAS, 2009). Esta condição permite a produção dos produtos líquidos em proporções significativas. Segundo esses autores, a temperatura utilizada

durante a pirólise convencional é de até 600 °C e o tempo de residência variando de 5 a 30 minutos. A biomassa pode ser mantida em temperatura constante ou aquecida lentamente, e a retirada dos vapores pode ser feita continuamente (DEMIRBAS, 2009). A faixa de diâmetro das partículas utilizadas neste processo é de 5 a 50 mm, enquanto a taxa de aquecimento fica na faixa de 0,1 a 1°C/s (KOUFOPANOS e LUCCHESI, 1992). Devido ao tamanho das partículas, é recomendado o uso de um reator rotativo ou de leito móvel para a pirólise convencional. Estudos realizados por Koufopanos e Lucchesi (1992) para testes de pirólise convencional de madeira a 500 °C mostram rendimentos para a fração sólida de 22,9%, para a fração líquida de 44,4% e para a fração gasosa de 32,7% (SILVA, 2012).

De acordo com Bridgwater (2012), na pirólise rápida, a biomassa se decompõe muito rapidamente para gerar principalmente vapores e aerossóis e um pouco de carvão e gás. Após o resfriamento e a condensação, forma-se um líquido móvel homogêneo marrom escuro que possui um valor de aquecimento cerca da metade do valor do óleo combustível convencional. Um alto rendimento de líquido é obtido com a maioria das fontes de biomassa com baixo teor de cinzas. As características essenciais de um processo rápido de pirólise para a produção de líquidos são:

- Taxas de aquecimento muito altas e taxas de transferência de calor muito altas na interface de reação de partículas de biomassa. Geralmente requerem uma alimentação de biomassa finamente moída normalmente inferior a 3 mm, pois a biomassa geralmente tem uma baixa condutividade térmica;
- Temperatura da reação de pirólise cuidadosamente controlada em torno de 500 °C para maximizar o rendimento líquido para a maior parte da biomassa;
- Tempos curtos de permanência de vapor quente, tipicamente inferiores a 2 s para minimizar reações secundárias;
- Remoção rápida do carvão vegetal do produto para minimizar rachaduras na biomassa e, conseqüentemente, aumentar a geração de vapores;
- Arrefecimento rápido dos vapores de pirólise para gerar bio-óleo como produto.

Na pirólise ultrarrápida (pirólise “*flash*”) as velocidades de aquecimento são ainda mais elevadas (maiores que 1000°C/s). Além disso, os tempos de residência são ainda menores (dos sólidos, menores que 1 segundo), através da utilização de partículas muito pequenas do material a pirolisar, de modo a maximizar a transferência de calor (PARADELA, 2012).

Como apresentado, cada tipo de pirólise possui suas características de processo, dentre elas a faixa de temperatura, parâmetro esta que impacta não só no rendimento dos produtos pirolíticos, mas também na qualidade e composição do bio-óleo obtido na pirólise. De acordo com Huang *et al.* (2014), o bio-óleo obtido a baixas temperaturas é composto por espécies como alcenos, alcanos, ácidos graxos e ésteres de cadeia longa, nitrilos alifáticos e amidas. Uma temperatura de pirólise mais alta favorece o craqueamento das espécies alifáticas e a formação de compostos aromáticos, resultando em um bio-óleo com menor relação H/C e maior teor particular de organonitrogênio. De acordo com Ly *et al.* (2015), o bio-óleo produzido a uma temperatura mais alta de pirólise contém carbonos alifáticos mais curtos e compostos de menor peso molecular de álcoois, cetonas e seus derivados devido a reações de decomposição subsequentes.

2.2.1.1 – Reatores para pirólise

Durante as últimas décadas, vários projetos de reatores diferentes foram explorados para atender aos requisitos de rápida transferência de calor (MOHAN *et al.*, 2006). Os projetos de reatores de pirólise incluem leito fixo, leito fluidizado, leito fluidizado circulante, ablativo, micro-ondas, cone rotativo, vácuo e reator solar com a vantagem de usar fonte de energia renovável no aquecimento, dispositivos comparativamente mais diretos sem nenhuma poluição ambiental (JOARDDER *et al.*, 2014). A escolha da tecnologia influencia muitos parâmetros, como o tamanho de partícula da matéria-prima, a taxa de transferência de calor e o tempo de permanência do sólido e dos voláteis (JAHIRUL *et al.*, 2012).

Os reatores de pirólise podem basicamente ser classificados em duas categorias: reator de leito fixo e reator de leito móvel. Os reatores sem movimento da biomassa ao longo da pirólise são denominados reatores de leito fixo, enquanto o reator de leito móvel é aquele em que a biomassa não está estacionária durante a pirólise (TRIPATHI *et al.*, 2016). Bridgwater (2012) observou o aumento recente de atividades envolvendo reatores de leito fixo e sistemas relacionados cujo objetivo é preponderantemente gerar diferentes frações líquidas para a separação dos componentes gerados no processo (SILVA, 2012).

Entre os reatores, os reatores de leito fluidizado são mais adequados para processos de pirólise rápida e pirólise *flash*. As características essenciais de um reator de pirólise rápida são taxas altas de aquecimento e de transferência de calor; temperatura moderada e cuidadosamente

controlada; e arrefecimento rápido ou têmpera dos vapores de pirólise (GUEDES *et al.*, 2018). Haja vista que nestes reatores, o aquecimento rápido das partículas de biomassa ocorre misturando-as em uma corrente de partículas de areia em movimento a altas temperaturas. A mistura de areia com partículas de biomassa leva a altos coeficientes de transferência de calor e massa, uma condição favorável para a pirólise rápida (DHYANI e BHASKAR, 2018).

Nos reatores de cone rotativo, a biomassa é alimentada perto da parte inferior do cone rotativo e é transportada pela parede do cone rotativo em um movimento espiral devido à força centrífuga. O aquecimento instantâneo da biomassa pode ser alcançado com alta transferência de calor pela parede e areia aquecida. A principal vantagem dessa configuração é que não é necessário gás de arraste para transportar os vapores, o que reduz o custo operacional (DHYANI e BHASKAR, 2018).

O leito de jorro é um equipamento empregado com sucesso em processos com requisitos de transferência de calor e massa semelhantes aos da pirólise rápida, devido ao intenso contato fluido-partícula, além de ser uma alternativa à fluidização de sólidos com tamanho e forma inadequados para uma boa fluidização, como a maioria das biomassas (SANTOS *et al.*, 2013).

Os reatores do tipo leito fixo podem ser aplicados em variados tipos de pirólise, além de serem reatores de fácil operação e manutenção, decorrentes do fato de ser um reator operado em batelada e, como consequência, possuir baixo custo de operação.

2.2.1.2 – Composição da biomassa lignocelulósica

A biomassa é composta principalmente de celulose, hemicelulose e lignina, juntamente com pequenas quantidades de pectina, proteína, extrativos e cinzas. O conteúdo desses componentes na biomassa varia de acordo com o tipo de biomassa (QUAN *et al.*, 2016). Sendo que os teores destes compostos na biomassa ditam as composições dos produtos pirolíticos. Haja vista que o bio-óleo é uma mistura complexa de compostos oxigenados derivados da degradação da lignina, celulose e hemicelulose (STEFANIDIS *et al.* 2011).

A hemicelulose ((C₅H₈O₄)_n, sendo $n = 50 - 200$), tem menor grau de polimerização, entretanto sua estrutura é mais ramificada que a celulose. Amorfa e com pouca resistência, é facilmente hidrolisável. Sua constituição varia conforme a fonte de biomassa entre cinco monômeros principais: d-xilose, d-glicose, d-galactose, l-arabinose, d-ácido glicurônico e d-

manose (BASU, 2010). A degradação térmica da hemicelulose dá origem ao furfural que, devido à elevada instabilidade, reage com compostos fenólicos em ambiente ácido dos líquidos pirolíticos, originando substâncias poliméricas muito viscosas e escuras, insolúveis em água, que irão compor o bio-óleo (SANTOS, 2011).

Em particular, a celulose é o principal constituinte de plantas superiores, incluindo madeira, algodão, linho, palhas de cereais, etc. Isso representa um vasto potencial de matéria-prima para várias indústrias e criou um grande interesse de pesquisa (SUN *et al.*, 2004).

No processo de pirólise da celulose, como esquematizado na Figura 3.2, inicialmente ocorre a fragmentação da molécula através da despolimerização (transglicosilação) formando anidrocelulose e levoglucosan. Este complexo ativo tem um grau de polimerização de cerca de 200-250 unidades de monômero. Levoglucosan (1,6-anidro- β -d-glucopiranosose) é o composto predominantemente formado sendo um produto intermediário favorecido sob altas taxas de aquecimento e temperaturas ($>300^{\circ}\text{C}$), mas cuja formação diminui com o aumento da temperatura em níveis acima de 530°C (BORÉL, 2018). Na sequência ocorrem outras etapas, decomposição da celulose, desidratação, descarboxilação e outras, as quais geram variados produtos como furfural, furano, ácidos, óxidos e outros.

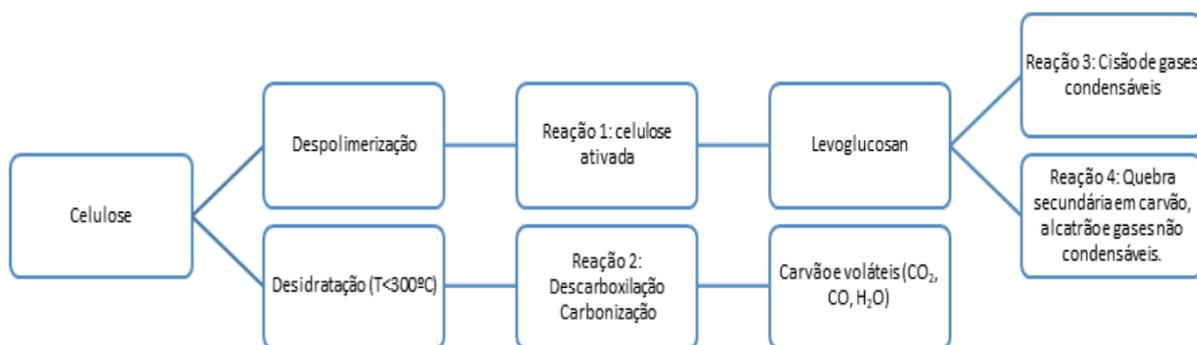


Figura 3.1 - Etapas de degradação da celulose. Adaptado de Basu (2010)

Comparada à hemicelulose e celulose, a lignina produz uma grande quantidade de carvão por causa de sua complicada estrutura tridimensional. No entanto, a importância da utilização de lignina como fonte de energia está sendo enfatizada devido não apenas à maior porção de lignina na biomassa que ocupa 30% de carbono, mas também à grande quantidade

de produção de lignina como subproduto da indústria de papel (FARAG e CHAOUKI, 2015; BEM e RAGAUSKAS, 2012 e SMOLARSKI, 2012).

2.2.1.3 – Produtos da pirólise

Nesse sentido, de acordo com Borél (2018) para que haja uma apropriada escolha da tecnologia de conversão para a biomassa estudada, é preciso conhecer as propriedades físicas - tais como distribuição granulométrica, tamanho e forma das partículas projetadas - e algumas características químicas – por exemplo, análise imediata, análise elementar, teor de hemicelulose, celulose e lignina – da fonte pré-selecionada.

Sob perspectiva macroscópica, a decomposição térmica da biomassa ocorre em três etapas, como esquematizado na Figura 2.1 (BASU, 2010):

- i. Secagem: o aquecimento inicial até 100°C provoca evaporação da umidade livre;
- ii. Pirólise primária (200-600°C): após o estágio inicial de liberação da água ligada e gases de baixo peso molecular e.g. CO e CO₂ (150-200°C), as macromoléculas da biomassa se decompõem em carvão, gases condensáveis (vapores e precursores do líquido pirolítico) e gases não condensáveis;
- iii. Pirólise secundária (300-900°C): quebra secundária das moléculas dos gases condensáveis mediante reações de isomerização, condensação ou polimerização em carvão adicional e gases não condensáveis.

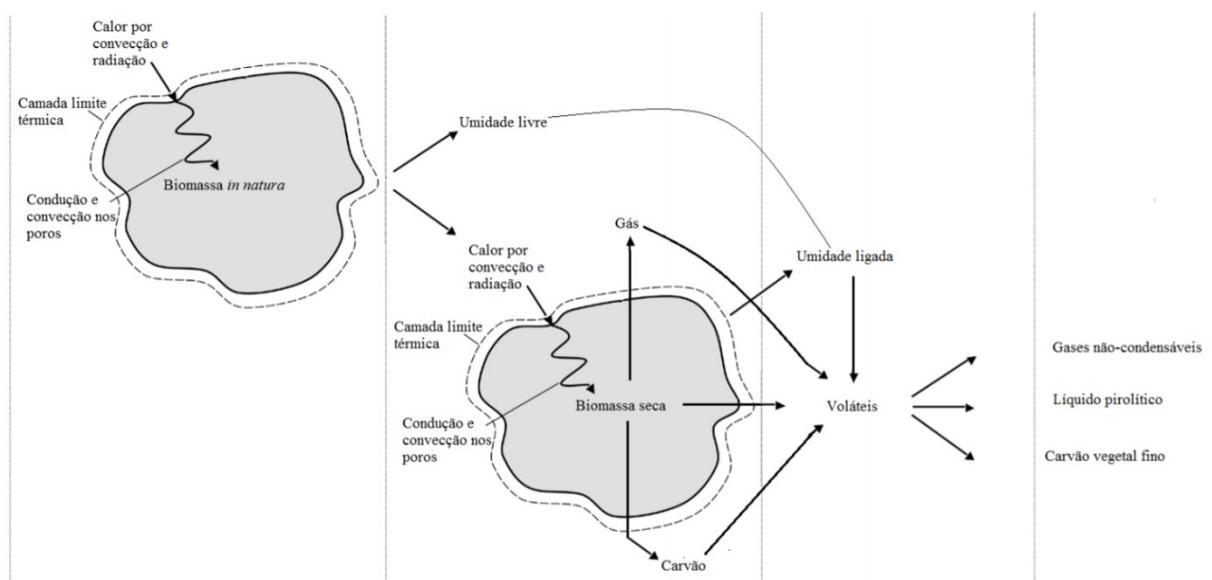
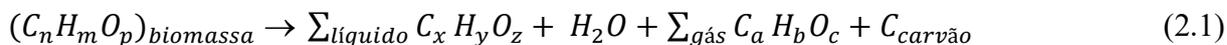


Figura 2. 1 - Pirólise de uma partícula de biomassa. Adaptado de BASU (2010)

A equação química que descreve o processo global de transformação da biomassa em carvão vegetal, líquidos pirolíticos e gases não condensáveis é conforme a Equação (2.1) (BASU, 2010):



O processo de decomposição envolve ainda vários fenômenos de transferência de calor e de massa intra e/ou extapartícula (BORÉL, 2018). E o modo como ocorre a transferência de massa e de calor na partícula de biomassa interfere diretamente nos produtos pirolíticos.

A quantidade e a composição do carvão são diretamente relacionadas à natureza e à composição da biomassa empregada no processo de pirólise, bem como as condições utilizadas no processo (FIGUEIREDO, 2010). Haja vista que, de acordo com Borél (2018), baixas taxas de aquecimento e baixas temperaturas conduzem a maiores rendimentos de carvão. Em contraponto, o rendimento de bio-óleo passa por um ponto de máximo em função da temperatura.

Um carvão com alto poder calorífico pode ser usado como combustível. Alternativamente, com boa capacidade de adsorção, ele pode ser empregado na obtenção de carvão ativado ou como condicionador de solos (YUE et al., 2016). Isto porque o carvão vegetal proveniente do processo de pirólise de biomassas tem na maioria dos casos, características apropriadas para aproveitamento energético graças ao alto teor de carbono presente; logo o carvão vegetal pode aumentar a disponibilidade de nutrientes para o crescimento de plantas e diminuir a necessidade de utilizar fertilizantes retornando ao solo os minerais utilizados durante o crescimento das plantas (SILVA, 2012).

A mistura de gases obtido pelo processo de pirólise contém principalmente CO₂, CO, CH₄, H₂ e hidrocarbonetos de cadeia curta (até 2 carbonos) (BECIDAN et al., 2007). O produto gasoso pode ser utilizado como combustível em usinas elétricas ou reciclado e utilizado na própria planta de pirólise para tornar o processo autotérmico (XAVIER et al., 2016).

O óleo resultante da pirólise de biomassa, usualmente denominado de bio-óleo, além de ser um combustível líquido renovável, sendo essa a principal vantagem sobre derivados do petróleo, pode ser usado para a produção de várias substâncias químicas (GUEDES et al., 2010). O bio-óleo líquido é formado pela têmpera rápida e, portanto, condensação dos produtos intermediários da degradação instantânea de hemicelulose, celulose e lignina (BRIDGWATER,

2018). O bio-óleo é a fração líquida do produto de pirólise da biomassa. Trata-se de uma complexa mistura de compostos orgânicos com cor castanha escura e natureza polar em virtude dos compostos oxigenados em sua composição (BORÉL, 2018).

Dentre as frações obtidas através da pirólise, a fração líquida é normalmente a preferida devido ao seu poder calorífico, facilidade na logística, baixo conteúdo de nitrogênio e enxofre e pela alternativa de ser convertido em produtos químicos (APAYADIN-VAROL et al., 2007). Por exemplo, a degradação térmica da hemicelulose dá origem ao furfural que, devido à elevada instabilidade, reage com compostos fenólicos em ambiente ácido dos líquidos pirólíticos, originando substâncias poliméricas muito viscosas e escuras, insolúveis em água, que irão compor o bio-óleo (SANTOS, 2011). Fato este que caracteriza o furfural como um ótimo solvente, e que acarreta a este componente um alto valor comercial.

Ademais, o bio-óleo pode ser também adicionado ao insumo de refinarias de petróleo a fim de produzir biocombustíveis de segunda e terceira geração; ou como precursor de produtos de maior valor agregado em processos da indústria química (METTLER et al., 2012; SHEN et al., 2015; DOUMER et al., 2015; CZERNIK e BRIDGWATER, 2004). Contudo, sua aplicação como combustível frequentemente requer o *upgrading*, uma vez que o combustível produzido é melhor, tanto maior for o teor de compostos não oxigenados em sua composição (BORÉL, 2018).

2.2.1.4 – Pirólise catalítica

A pirólise pode ser realizada na presença de catalisadores, ocorrendo simultaneamente a pirólise da biomassa e a melhoria do produto. O uso de catalisadores na pirólise de biomassa altera a composição dos produtos, suas propriedades ácidas e as estruturas do poro dos catalisadores definem mudanças nos produtos obtidos (SANTANA JÚNIOR, 2018). O produto líquido resultante é geralmente mais viscoso do que o bio-óleo derivados de processos não catalíticos e contém mais compostos aromáticos (BUTLER et al., 2011).

O bio-óleo é geralmente um produto altamente oxigenado, ácido e corrosivo para os metais comuns, além de ser química e termicamente instável. Algumas técnicas para promover o melhoramento do bio-óleo são geralmente empregadas, como a adição de sais inorgânicos na biomassa ou a utilização de catalisadores durante o processo de pirólise, para favorecer a

formação de alguns compostos específicos ou diminuir a quantidade de compostos oxigenados (BRIDGWATER, 2012).

Os catalisadores devem ser altamente ativos, seletivos para produtos específicos, resistentes à desativação, recicláveis e baratos. As propriedades do catalisador são críticas para maximizar a seletividade do produto desejado. Os catalisadores podem entrar no processo de pirólise de duas formas diferentes com base no posicionamento do catalisador dentro do reator: *in situ* e *ex situ* (SANTANA JÚNIOR, 2018).

De acordo com WAN (2014), é chamado de pirólise *in situ* o processo com o catalisador empacotado/alimentado juntamente com a matéria-prima no reator de pirólise. Enquanto na situação *ex situ*, uma quantidade de catalisador é inserida separadamente da biomassa no reator permitindo contato imediato com os vapores (SANTANA JÚNIOR, 2018).

Os sítios ácidos de catalisadores como a zeólitas promovem uma série de reações de desidratação, descarbonilação, descarboxilação, isomerização e desidrogenação, convertendo os produtos oxigenados gerados no processo de pirólise em compostos aromáticos mais estáveis, principalmente naftaleno, etilbenzeno e xileno (CARVALHO, 2016). Estudos anteriores demonstraram que a pirólise catalítica da biomassa com catalisadores ácidos sólidos, como os aluminossilicatos de zeólitas, desempenha um papel importante na conversão termoquímica da biomassa. Estes tipos de catalisadores ácidos, tais como ZSM-5, tendem a ter propriedades físico-químicas desejáveis, tais como acidez Brønsted forte, maior tolerância à água e alta estabilidade térmica (ENGTRAKUL et al., 2016).

Além disso, resultados anteriores reportam que as zeólitas microporosas, especialmente, HZSM-5, superam outros catalisadores na conversão de compostos oxigenados gerados a partir da pirólise de matérias-primas como glicose, celulose e casca de arroz em hidrocarbonetos aromáticos (CARLSON et al., 2010; FOSTER et al., 2012; KARANJKAR et al., 2014; ZHANG et al., 2013). Isto se deve ao fato de a estrutura porosa complexa das zeólitas é uma propriedade física importante que pode influenciar o processo de conversão térmica de uma maneira seletiva (JAE et al., 2011). Além de que as zeólitas de poro médio, como o ZSM-5, por exemplo, têm um tamanho de poro considerado ideal para converter a biomassa em aromáticos com baixa formação de coque (JAE et al., 2011).

Craqueamento e desidratação são as principais reações observadas na pirólise catalítica com zeólitas. A adsorção de compostos oxigenados ocorre em um local ácido. Isto é, seguido

por reações de decomposição ou desidratação conforme determinado pelo tamanho de poro. Devido a isto, as zeólitas devem ter tamanho de poro adequado e sítios ácidos para promover as reações desejadas, minimizando a formação de char (MORTENSEN et al., 2011).

Aho *et al.* (2007), analisou a pirólise catalítica *in situ* da biomassa do pinheiro em um reator de leito fluidizado a 450 ° C. Os catalisadores ácidos utilizados como material de leito no reator foram b-zeólitos com proporção variável de sílica para alumina, possuindo, assim, diferentes resistências ácidas. E foi identificado um impacto direto da acidez do catalisador, visto que o rendimento das diferentes fases do produto foi claramente influenciado pela acidez dos zeólitos, logo a composição química do bio-óleo foi dependente do catalisador. Neste estudo em questão, os zeólitos com acidez mais forte formaram menos óleo orgânico e, respectivamente, mais água e hidrocarbonetos poliaromáticos do que zeólitos menos ácidos.

Já Carvalho (2016) utilizou a zeólitas ZSM-5, também *in situ*, comumente utilizada na pirólise rápida de biomassa, e o ácido nióbio HY-340 para estudar, dentre outros fatores, a influência destes catalisadores no processo de pirólise rápida do bagaço de sorgo sacarino. Sendo que com a presença de ZSM-5 houve um aumento significativo na formação de aromáticos e uma diminuição na produção de oxigenados com o incremento da mesma razão de catalisador para todos os experimentos. Enquanto para o HY-340, houve um aumento na formação de furanos com a adição de catalisador nas razões (1:1) e (1:2) em relação a biomassa e uma diminuição na formação de oxigenados com o aumento da razão biomassa/catalisador para as temperaturas estudadas.

Em contraponto, Choi *et al.* (2015) estudou a pirólise rápida catalítica *in situ* da biomassa em um reator de leito fluidizado, utilizando catalisadores ácidos e básicos. Os catalisadores ácidos exibiram atividades relativamente mais altas para decomposição de açúcar e lignina pirolítica, desidratação, descarbonilação e formação de coque, em relação aos catalisadores básicos.

Para os catalisadores básicos, a remoção de oxigênio durante a pirólise catalítica está principalmente relacionada à cetonização de ácidos carboxílicos e às condensações aldólicas de cetonas e aldeídos (DENG *et al.*, 2009; GAERTNER *et al.*, 2009). Alguns dos materiais básicos, por exemplo, os óxidos mistos derivados de hidrotalcitas, possuem uma combinação de locais básicos, bem como alguns locais ácidos (YU *et al.*, 2012; GAERTNER *et al.*, 2009) que poderiam adicionalmente – de acordo com Garcia-Sancho *et al.* (2018), Cavani *et al.* (1991)

e Navajas *et al.* (2018) – favorecer a atividade de desoxigenação durante a pirólise catalítica, pois podem atuar como catalisadores bifuncionais, além de minimizar a formação de gases, controlando os processos de craqueamento nos locais ácidos (STEFADINIS *et al.*, 2006). Ademais, além da hidrotalcitas, outro hidróxido duplo laminar é a hidrocalunita; sendo que a aplicação deste ainda pouco estudada em processos de pirólise.

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo será apresentada a origem do bagaço de malte utilizado, bem como toda a metodologia envolvida no pré-tratamento desta biomassa e dos catalisadores estudados, além das metodologias utilizadas para determinação dos rendimentos dos produtos pirolíticos e das características e composições destes produtos.

3.1 – Caracterização do Bagaço de Malte

Neste estudo, a biomassa utilizada foi o resíduo de malte o qual foi caracterizado na tese de doutorado de Lidja Dahiane Menezes Santos Borél (Estudo de Aplicação da Pirólise Rápida em Leito de Jorro para Valorização de Resíduos Agroindustriais, 2018), estudo este que também fora realizado na Universidade Federal de Uberlândia. Deste modo, sendo a mesma biomassa utilizada por BORÉL (2018), o resíduo de malte utilizado neste estudo foi fornecido pela microcervejaria ÜBERBRÄU, situada em Uberlândia-MG, a partir de um processo que emprega 100% de malte de cevada (sem adição de cereais adjuntos).

3.1.1 – Tamanho e forma das partículas

O tamanho e a forma das partículas da amostra de bagaço de malte foram analisados por Borél (2018). De modo que as análises foram feitas em triplicata, utilizando-se um analisador dinâmico de partículas a seco (Microtrac PartAn3D).

Borél (2018) então, reportou estes dados para as partículas classificadas através de um conjunto de “peneiras virtuais”. Deste modo, obtive valores médios de alguns parâmetros tais como: esfericidade (ϕ), circularidade (\mathcal{C}) e razão de aspecto (RA) para cada conjunto de partículas. As definições utilizadas pelo software do equipamento são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Parâmetros de tamanho e forma analisados.

Parâmetro	Forma de cálculo
Esfericidade (ϕ)	$\phi = \frac{d_a}{d_p}$
Circularidade (ζ)	$\zeta = \frac{4\pi A}{P^2} = \left(\frac{d_a}{d_p}\right)^2$
Razão de aspecto (RA)	$RA = \frac{W}{F}$

Fonte: Manual de operação do analisador Microtrac PartAn3D.

Na Tabela 3.1, A e P são a área e o perímetro da esfera da mesma área de projeção da partícula, respectivamente; F e W são o comprimento de Feret e a largura da partícula, os quais correspondem à máxima e à mínima distância entre duas retas paralelas tangentes à projeção da partícula, respectivamente, enquanto d_a é o diâmetro da área projetada e d_p é o diâmetro de perímetro equivalente. Ademais, na tabela 3.2 abaixo, são apresentados os resultados encontrados por Borél (2018).

Tabela 3.2 – Propriedades físicas do resíduo de malte.

Material	ϕ	RA	ζ	Referência
Malte	$0,78 \pm 0,10$	$0,48 \pm 0,18$	$0,61 \pm 0,16$	Borél (2018) *

Adaptado de Borél (2018)

*Biomassa utilizada neste estudo.

A operação de uma planta de pirólise com partículas de biomassa de tamanho pequeno é preferível, devido ao fato de que isso resulta em elevada área superficial, o que favorece as taxas de devolatilização (BÓREL, 2018). Fato este que foi comprovado por Onay e Koçkar (2004) quando estes determinaram como faixa granulométrica ótima para pirólise de *Brassica napus L.* em reator leito fixo o valor de 0,5-1,4 mm. Em decorrência disto, neste estudo em questão foi utilizada uma faixa granulométrica de $0,355 \leq d_{\#} \leq 2,000$ mm, sendo $d_{\#}$ o diâmetro de peneira.

3.1.2 – Caracterização química da biomassa

Além do mais, Borél (2018) detectou um teor de umidade inerente igual a $69,51 \pm 0,15\%$ (b.u). O alto teor de umidade inicial desses resíduos requer um passo de secagem antes da aplicação de tecnologias de termoconversão, o que poderia levar à consideração da digestão anaeróbica como alternativa para sua reutilização. Entretanto, esse processo emprega baixas taxas e conseqüentemente apresenta longos tempos de retenção. Além disso, são reportadas baixas eficiências de conversão, afora a necessidade de pré-tratamento (BORÉL, 2018).

Em decorrência disto, as amostras de malte utilizadas nos testes experimentais, foram colocadas na estufa 24 horas antes da realização dos testes a uma temperatura de 80°C , no intuito de secar a umidade excessiva presente na biomassa e obter uma umidade inferior a 10%. Na Figura 3.1 é apresentada a biomassa após o tratamento de secagem.



Figura 3.2 - Bagaço de malte após secagem.

3.1.2.1 – Análise imediata e elementar

Os teores de carbono, oxigênio e hidrogênio na biomassa devem ser analisados em conjunto visto que as razões hidrogênio/carbono (H/C) e oxigênio/carbono (O/C), em proporções molares, são parâmetros que mensuram a quantidade de energia liberada pela quebra das ligações, sendo que as ligações carbono-hidrogênio e carbono-oxigênio, liberam menos energia que a ligação carbono-carbono (BORÉL, 2018).

Sendo assim, Borél (2018) submeteu as amostras secas de biomassa à diversas análises, tanto de composição química imediata quanto composição química elementar, no intuito de determinar os teores de carbono (%C), hidrogênio (%H), nitrogênio (%N), enxofre (%S), cinzas (%Cinzas), voláteis (%Voláteis) e carbono fixo (%Carbono Fixo) presentes na amostra.

Nas Tabelas 3.3 e 3.4 são apresentadas a composições químicas imediata e elementar, respectivamente, de bagaço de malte determinada por Borél (2018) e demais estudos na literatura.

Tabela 3.3 – Composição imediata das biomassas em estudos.

	Voláteis (%)	Carbono Fixo (%)	Cinzas (%)	V/CF	Referência
Bagaço de malte	83,30 ± 0,29	13,47 ± 0,31	3,22 ± 0,03	6,2	Borél (2018) *
	78	9,5	4,5	8,2	Mahmood <i>et al.</i> (2013)
	80,4	11,5	4,0	7,0	Gonçalves <i>et al.</i> (2014)

Adaptado de Borél (2018)

*Biomassa utilizada neste estudo.

Tabela 3.4 - Composição elementar das biomassas em estudos.

	%C (%m/m)	%H (%m/m)	%N (%m/m)	%S (%m/m)	%O (%m/m)	Referência
Bagaço de malte	47,16 ± 1,28	7,21 ± 0,08	3,56 ± 0,37	1,11 ± 0,05	37,74 ± 1,74	Borél (2018) *
	49,70	6,54	3,86	0,33	34,87	Celaya <i>et al.</i> (2015)
	46,6	6,85	3,54	0,74	42,26	Mahmood <i>et al.</i> (2013)

Adaptado de Borél (2018)

*Biomassa utilizada neste estudo.

3.1.2.2 – Composição da biomassa lignocelulósica

Outrossim, a composição da biomassa utilizada neste estudo também fora determinada por Borél (2018). Na Tabela 3.5 são apresentados os teores de extrativos, celulose, lignina e hemicelulose encontrados por Borél (2018) nas amostras de biomassa que foram utilizadas, também, neste estudo.

Tabela 3.5 - Composição química das fibras lignocelulósicas dos resíduos malte em base seca.

	Extrativos (%)	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Referência
Bagaço de malte	5,3 ± 0,1	15,1 ± 0,0	50,2 ± 0,0	29,4 ± 4,0	Borél (2018) *
	5,8	16,8	28,4	27,8	Mussatto <i>et al.</i> (2010)
	4,7	20,8	48,78	11,3	Vanreppelen <i>et al.</i> (2014)

Adaptado de Borél (2018)

*Biomassa utilizada neste estudo.

3.1.3 – Análise cinética

A análise termogravimétrica (TGA) e a termogravimetria diferencial (DTG) são as principais técnicas empregadas para estudo do comportamento cinético das reações pirolíticas (BORÉL, 2018). Visto a dificuldade de descrever o processo e todas as reações que ocorrem simultaneamente, Rocha et al. (2004) enfatizaram que os modelos de estudo da pirólise são chamados pseudomecanismos.

Neste contexto, a cinética de degradação térmica do bagaço de malte também foi analisada por Borél (2018) e as curvas de perda de massa (TG) e de sua derivada (DTG) em função da temperatura durante a decomposição térmica da biomassa são apresentadas na Figura 3.3.

De acordo com Borél (2018), as curvas da Figura 3.3 fornecem informações qualitativas dos eventos de degradação dos componentes lignocelulósicos durante o aquecimento da biomassa e, apesar das variadas reações que ocorrem durante o processo de pirólise, a decomposição térmica da biomassa pode ser dividida em duas etapas: secagem e devolatilização.

A secagem corresponde a faixa de temperatura em que a água é liberada da biomassa. Sendo que para o bagaço de malte Borél (2018) detectou que essa etapa ocorreu na faixa de 27-141 °C, com perda de massa de 34,7%. Na fase devolatilização, entre 228-268°C, a perda de massa pode ser atribuída à decomposição dos extrativos, o que foi evidenciado pela presença de “ombros” nas curvas de DTG. Outrossim, O primeiro pico de degradação, situado entre 212-257°C, pode ser atribuído à degradação da hemicelulose e o segundo, entre 281-324°C, à decomposição da celulose (BORÉL, 2018). Enquanto a degradação da lignina foi sobreposta pela degradação dos outros componentes, sendo também evidenciada pela a presença de

“ombros” nas curvas DTG entre 398-450°C (BROWN, 2011; XAVIER, 2016). A temperaturas superiores a 540°C, ocorre a degradação de lignina residual em carvão (EL-SAYED e MOSTAFA, 2014).

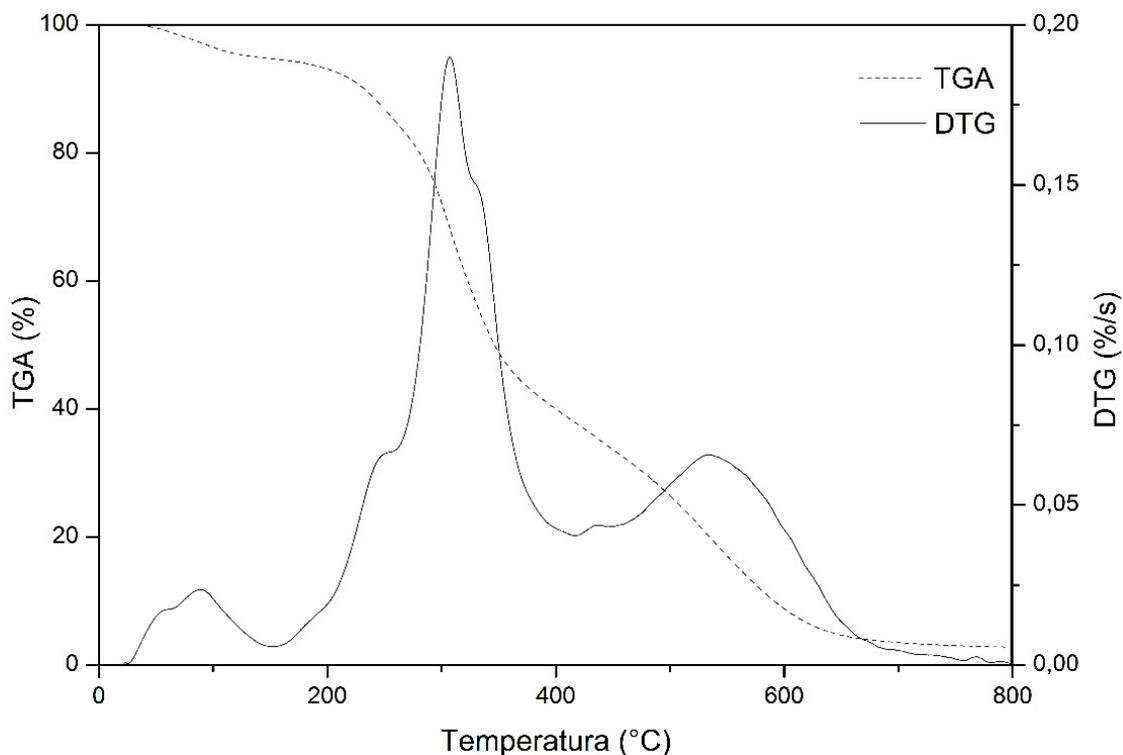


Figura 3.3 - Perda de massa (TG) e sua derivada (DTG) em função da temperatura na decomposição do bagaço de malte. Adaptado de Borél (2018).

Análise esta que vai de acordo com Paradela (2012), o qual diz que nesse processo de degradação térmica a hemicelulose (que é o primeiro componente a se decompor entre 200 °C e 260 °C) produz ácido acético, furfural e furano; a celulose (cuja degradação ocorre entre 240 °C e 350 °C), principalmente formaldeído, hidroxiacetaldeído, acetol, levoglucosano, 5-hidroximetilfurfural; e a lignina, devido à sua complexidade estrutural, forma um enorme leque de produtos (pequenas quantidades de fenóis monoméricos, mas sobretudo fragmentos oligoméricos) bem como a fração mais pesada do bio-óleo (é o último componente a degradar-se, entre 280 °C e 500 °C), constituída principalmente por: fenol e seus derivados (catecol, resorcinol, hidroquinona, guaiacol, baunilha, eugenol, siringol, cresol, dimetil fenol e trimetil fenol) e produtos oligoméricos, principalmente em que o anel benzênico se polimeriza (naftaleno, antraceno e bifenilo).

3.2 – Catalisadores

Os catalisadores utilizados neste estudo foram a zeólitas HZSM-5, o qual é um catalisador ácido, e a hidrocalumita, que é um catalisador básico. Ambos catalisadores foram estudados no intuito de avaliar seus impactos sobre o rendimento e sobre a qualidade do bio-óleo, ademais este estudo tem como objetivo avaliar a possível aplicação da hidrocalumita em um sistema de pirólise catalítica.

Para isso, a zeólita HZSM-5 e a hidrocalumita foram calcinadas com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, com temperatura de 550 °C durante 4 horas e, após a calcinação, ambas as amostras foram armazenadas em um dessecador. Sendo que, para a realização dos testes, as amostras foram preparadas utilizando a aplicação *in situ* do catalisador na proporção de 1:1 em relação a biomassa, como apresentado na Figura 3.4.



Figura 3.4 – Biomassa preparada com aplicação do catalisador *in situ*. (a) biomassa com o catalisador básico (hidrocalumita); (b) biomassa com o catalisador ácido (zeólita HZSM-5).

3.3 – Metodologia experimental

3.3.1 – Unidade experimental

Uma unidade de pirólise em reator leito fixo foi construída para a realização deste estudo. Na Figura 3.5, na sequência, é apresentado um esquema da unidade experimental em escala de bancada.

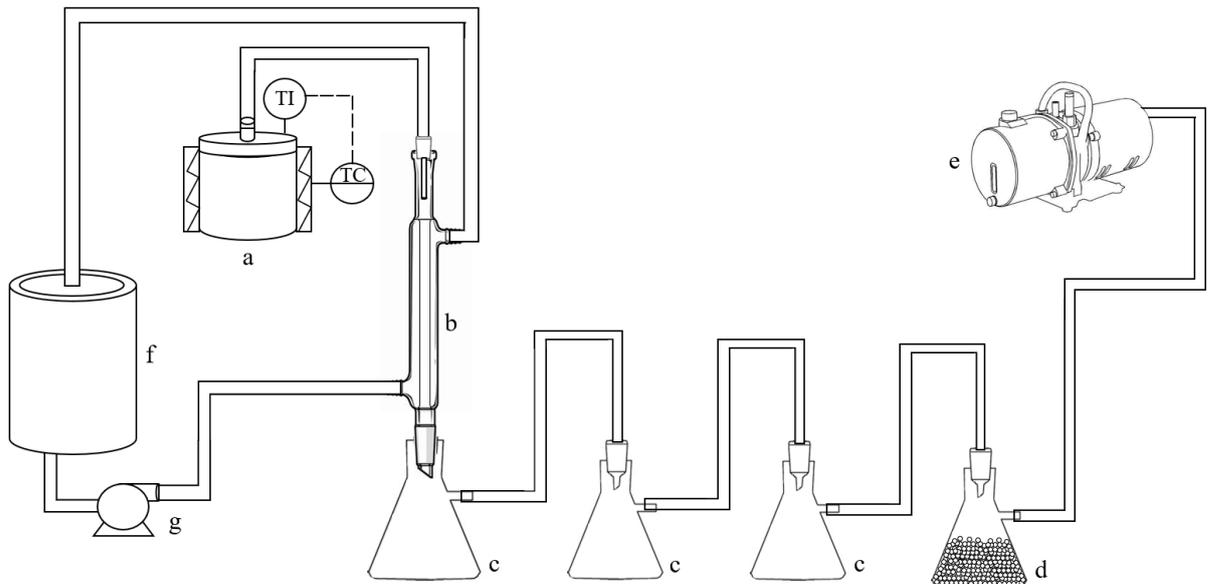


Figura 3. 5 - Unidade experimental em escala de bancada. (a) reator batelada do tipo leito fixo com resistências coleiras; (b) coluna de destilação; (c) kitassatos; (d) kitassato com sílica; (e) bomba de vácuo; (f) sistema de armazenamento e refrigeração de água; (g) bomba.

Os testes experimentais de pirólise foram realizados em um reator leito fixo operado em batelada (a), sendo assim, a alimentação da biomassa no reator era realizada anteriormente ao início de cada corrida. Ainda no reator, o sistema de controle de temperatura era constituído de um termopar do tipo K, um aquecedor de resistência elétrica em coleira e um controlador Novus N1200, este último, localizado no painel elétrico da unidade.

Pirólise é a decomposição térmica de uma substância alimentar em fragmentos menores por aquecimento na ausência de oxigênio (DHYANI e BHASKAR, 2018), logo para atender a inexistência de oxigênio no processo trabalha-se com alimentação de gás inerte ou com a atuação de uma bomba de vácuo, visto que estes também auxiliam no sentido do fluxo dos vapores gerados no processo. Nesta unidade experimental, operou-se com a utilização de uma bomba de vácuo (e).

A coleta dos produtos pirolíticos foi realizada em duas etapas, uma para o bio-óleo – produto líquido decorrente da condensação de parte dos vapores pirolíticos – e outra para o carvão o qual corresponde ao produto sólido gerado no processo. A coleta do bio-óleo era realizada em todo o sistema de condensação da unidade experimental, sendo este composto pela coluna de destilação (b), os kitassatos (c) e as mangueiras que interligam o sistema. Enquanto o último kitassatos preenchido com sílica (d) tinha a função de garantir que nenhum vapor

condensável chegasse até a bomba à vácuo, visto que isto poderia danificar o equipamento. Em contraponto, por ser tratar de um reator leito fixo, a coleta do carvão era realizada no próprio reator.

3.3.2 – Procedimento experimental

As corridas experimentais foram realizadas utilizando os valores padronizados de massa (4 gramas de bagaço de malte) – com exceção dos testes catalíticos onde foram utilizadas 2 gramas de biomassa e 2 gramas de catalisador (proporção 1:1) –, temperatura reacional (450 °C) e tempo (30 minutos para cada corrida experimental).

Outrossim, para a realização dos testes experimentais, primeiramente era ligado o sistema de resfriamento de água de refrigeração da coluna de destilação e os kitassatos eram colocados em banho de gelo. Após, o reator era preenchido com a biomassa (ou com a biomassa e o catalisador para os testes catalíticos) e, em seguida, era acionado o sistema de água de refrigeração na coluna de destilação.

Na sequência, a corrida era iniciada no controlador, no modo manual, onde era estipulada a potência adequada para a taxa de aquecimento desejada para a corrida em questão e, ao mesmo tempo, era acionada a bomba de vácuo.

A partir do momento que a temperatura alcançasse 450 °C, dava-se início a contagem de 30 minutos. Após o tempo reacional, o controlador e a bomba de vácuo eram desligados e os produtos coletados e pesados para os cálculos dos rendimentos líquido (RL), sólido (RS) e gasoso (RG), conforme as Equações 3.1, 3.2 e 3.3, respectivamente.

$$\%RL = \frac{\text{massa de líquido}}{\text{massa de biomassa}} \times 100\% \quad (3.1)$$

$$\%RS = \frac{\text{massa de sólido}}{\text{massa de biomassa}} \times 100\% \quad (3.2)$$

$$\%RG = 100 - (\%RL + \%RS) \quad (3.3)$$

E, por fim, os produtos pirolíticos sólidos foram recolhidos e armazenados, enquanto o bio-óleo foi diluído em 20 mL de etanol P.A. e armazenado sob refrigeração em uma temperatura de -18 °C.

3.3.3 – Condições operacionais

O planejamento experimental para a pirólise do bagaço de malte em leito fixo utilizado neste estudo foi o 3^k com duas variáveis – sendo elas granulometria (d) e taxa de aquecimento (β) – com duas repetições no ponto central, totalizando, portanto, 10 experimentos. Na Tabela 3.6, são mostrados os níveis de cada variável no planejamento experimental e seus valores reais correspondentes. Os níveis X_1 e X_2 estão relacionados com as variáveis d e β conforme apresentado nas Equações 3.4 e 3.5, a seguir.

Tabela 3.6 – Níveis do planejamento experimental para a pirólise de bagaço de malte.

Variável codificada	Variável decodificada	Nível		
		-1	0	+1
X_1	d (mm)	0,533	1,195	1,840
X_2	β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	5	30	55

$$X_1 = \frac{d \text{ (mm)} - 1,1850 \text{ (mm)}}{0,6545 \text{ (mm)}} \quad (3.4)$$

$$X_2 = \frac{\beta \left(\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}\right) - 30 \left(\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}\right)}{25 \left(\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}\right)} \quad (3.5)$$

Para atender as granulometrias utilizadas no planejamento, as partículas de biomassa foram separadas por peneiramento através da utilização das peneiras conforme apresentado na Tabela 3.7.

Tabela 3.7– Faixas de diâmetro de peneira utilizadas.

d (mm)	Faixa de diâmetro de peneira (mm)	Faixas de Mesh
1,840	2,000 – 1,680	– 9 + 10
1,195	1,680 – 0,710	– 10 + 24
0,533	0,710 – 0,355	– 24 + 42

As respostas analisadas das corridas experimentais sem a utilização de catalisadores foram os rendimentos líquido (RL), sólido (RS) e gasoso (RG). Ademais, a análise imediata do

(teor de umidade, de cinzas e de voláteis) e a análise termogravimétrica e da área superficial foram analisadas para os produtos sólidos.

Além do mais, realizou-se uma análise estatística dos produtos, visando maximizar o rendimento de bio-óleo, além de realizar os testes de pirólise catalítica no ponto de maior rendimento de produto líquido de acordo com a granulometria (d) e a taxa de aquecimento (β) analisadas. Sendo assim, as corridas catalíticas tinham como finalidade comparar as respostas dos testes e selecionar o catalisador mais adequado de acordo com rendimento e composição do produto líquido. Neste intuito, a cromatografia gasosa acoplada com espectrômetro de massas foi utilizada para comparar a composição dos produtos líquidos obtidos pelo teste realizado no ponto de melhor rendimento de líquido, de acordo com a análise estatística, e pelos testes catalíticos.

3.4 – Análise estatística

As respostas analisadas dos processos de pirólise (RL, RS e RG) foram ajustadas por técnicas de regressão múltipla a um modelo polinomial. Utilizando o quadro ANOVA, foi determinado a significância dos parâmetros lineares, quadráticos e de interação de cada resposta. A análise estatística foi realizada por meio de teste de hipótese (valor de p) e teste de Fisher (teste F). Um fator ou interação entre os fatores foi considerado significativo quando o valor do F calculado foi maior que o valor tabelado para os respectivos graus de liberdade e se o valor de p satisfizesse a relação $p < 0,10$ para o nível de confiança de 90%. Fatores ou interações com $p < 0,10$ foram significativos e a hipótese nula foi rejeitada. O coeficiente de correlação múltipla (R^2) foi usado como medida descritiva para avaliar os modelos ajustados, assim como, a análise de resíduos (REIS FILHO, 2020).

3.5 – Caracterização dos Produtos

Neste tópico, são apresentadas as técnicas de análises utilizadas para a caracterização dos produtos pirolíticos obtidos neste estudo. De modo que os itens 3.5.1 e 3.5.2 foram realizados para a caracterização do carvão obtido da pirólise sem uso de catalisadores, enquanto o item 3.5.3 foi realizado para caracterização do bio-óleo obtido nos testes sem catalisador e com catalisadores, ambos realizados no ponto de máximo rendimento de líquido de acordo com a análise estatística.

3.5.1 – Análise imediata

Os conteúdos de umidade, voláteis e cinzas foram medidos de acordo com o padrão ASTM *International* (E871-82, E872-82 e E1534 - 93). Sendo que as análises de voláteis e de cinzas foram realizadas em duplicata.

3.5.1.1 – Umidade (% base úmida)

O teor de umidade foi determinado conforme o procedimento descrito na ASTM E871-82. As amostras ficavam na estufa em temperatura de 105 ± 3 °C por um período de 24h para garantir uma variação de 0,2% de massa total em pesagens consecutivas (ASTM INTERNATIONAL, 1998b). O teor de umidade na amostra foi calculado conforme Equação 3.6.

$$\% \text{ Umidade} = \frac{m_i - m_f}{m_i - m_c} \quad (3.6)$$

Sendo:

- m_i – massa inicial total da amostra;
- m_f – massa final total da amostra;
- m_c – massa do recipiente vazio.

3.5.1.2 – Teor de cinzas

O teor de cinzas dos materiais foi determinado conforme o método descrito na ASTM 1534 – 93. Utilizando cadinhos de porcelana, eram pesados 2 gramas da amostra e, em seguida, os cadinhos eram colocados na mufla por 4h em temperaturas de 580 a 600 °C. As amostras eram pesadas após o resfriamento até que a variação da massa total não fosse maior que 0,2 mg (ASTM INTERNATIONAL, 1998b). O cálculo do percentual de cinzas nas amostras foi determinado conforme a Equação 3.7 e as amostras foram analisadas em duplicata.

$$\% \text{ Cinzas} = \frac{m_f - m_c}{m_i - m_c} \quad (3.7)$$

3.5.1.3 – Teor de voláteis

O método para a determinação do teor de material volátil está descrito na ASTM 872 – 82. Neste trabalho foi adaptada a metodologia para execução das análises em um mufla. As amostras eram pesadas e colocadas dentro cadinhos com tampa. O forno era aquecido até 950 ± 20 °C e as amostras ficavam por 7 minutos nessa temperatura. As amostras ficavam no dessecador até atingirem temperatura ambiente e depois eram pesadas (ASTM

INTERNATIONAL, 1998c). O teor de voláteis na amostra foi calculado conforme a Equação 3.8 e as amostras foram analisadas em duplicata.

$$\%Voláteis = \frac{m_i - m_f}{m_i - m_c} \quad (3.8)$$

3.5.2 – Análise termogravimétrica (TGA)

O comportamento termogravimétrico das amostras foi obtido com auxílio de analisador termogravimétrico (TGA 50 da Shimadzu). Aproximadamente 8 mg de amostra era depositada em um cadinho de alumina, que em seguida era colocado no contrapeso do equipamento. O TGA 50 foi configurado para operar com uma vazão de hélio de 50 mL/min na faixa de 30 a 800 °C, com taxas de aquecimento variáveis dependendo da amostra estudada (REIS FILHO, 2020).

3.5.3 – Cromatografia gasosa acoplada com espectrômetro de massas (GC/MS)

A fase orgânica do bio-óleo, obtida na extração líquido-líquido, foi filtrada em filtros de seringa de 0,45 µm e diluídas em etanol P.A. na razão 1:1. As amostras na concentração adequada eram colocadas em vials para serem analisadas no GC/MS. A coluna usada nas análises foi a Rtx-1701 (60m x 0,25 mm x 0,25 mm). O gás de arraste utilizado foi o hélio (99,99% de pureza) com fluxo de 1,0 mL/min (REIS FILHO, 2020).

O método programado no equipamento foi o de Blasi com exclusão do solvente. Com uma rampa de aquecimento de 3 °C/min, o forno era aquecido de 45 °C (era mantido por 4 minutos nessa temperatura inicial) até 235 °C (permanecia nesse patamar por 13 minutos). O injetor (Fison SSL 71) e o detector do GC/MS eram mantidos a uma temperatura constante de 250 e 235 °C, respectivamente. O espectrômetro de massas era operado em modo de ionização eletrônica e a massa padrão dos espectros com energia de ionização de 70 eV eram registrados (REIS FILHO, 2020). A análise qualitativa fundamenta-se nos cromatogramas iônicos totais (TICs) obtidos a partir do método de aquisição de varredura completa, usando uma tensão aplicada no detector fotomultiplicador de 350 V (tempo de ciclo de 0,1 s) (BRANCA; GIUDICIANNI; BLASI, 2003). A identificação dos picos era com base na correspondência dos espectros de massa obtidos com a biblioteca NIST. O índice de similaridade escolhido foi de 100 a 80% para todas as amostras (REIS FILHO, 2020).

Capítulo 4

RESULTADOS

Este capítulo apresenta todos os resultados obtidos com a pirólise de bagaço de malte e pirólise catalítica de bagaço de malte, ambas realizadas em um reator leito fixo. Primeiramente são apresentados os resultados da pirólise de bagaço de malte sem a utilização de catalisadores, visto que esses resultados possibilitaram a operação da pirólise catalítica no ponto de máximo rendimento de líquido. E, posteriormente, são apresentados os resultados de caracterização dos produtos da pirólise de bagaço de malte sem a presença de catalisador e a comparação com os resultados da pirólise catalítica.

4.1 - Análise estatística

Os testes experimentais de pirólise de bagaço de malte em leito fixo foram realizados de acordo com o planejamento experimental 3^k . Na Tabela 4.1 são apresentados o planejamento e os resultados dos rendimentos líquido (RL), sólido (RS) e gasoso (RG), estes também são representados na Figura 4.1

Tabela 4.1 – Planejamento experimental para pirólise de bagaço de malte em leito fixo e seus respectivos rendimentos líquido, sólido e gasoso.

Teste	β (°C/min)	d (mm)	RL (%)	RS (%)	RG (%)
1	5,00	0,533	33,25	40,75	26,00
2	5,00	1,195	35,25	39,50	25,25
3	5,00	1,840	36,91	40,40	22,69
4	30,00	0,533	37,81	40,55	21,64
5	30,00	1,195	44,50	37,25	18,25
6	30,00	1,840	35,50	43,75	20,75
7	55,00	0,533	43,64	40,40	15,96
8	55,00	1,195	44,25	38,25	17,50
9	55,00	1,840	39,00	38,00	23,00
10	30,00	1,195	42,25	39,00	18,75

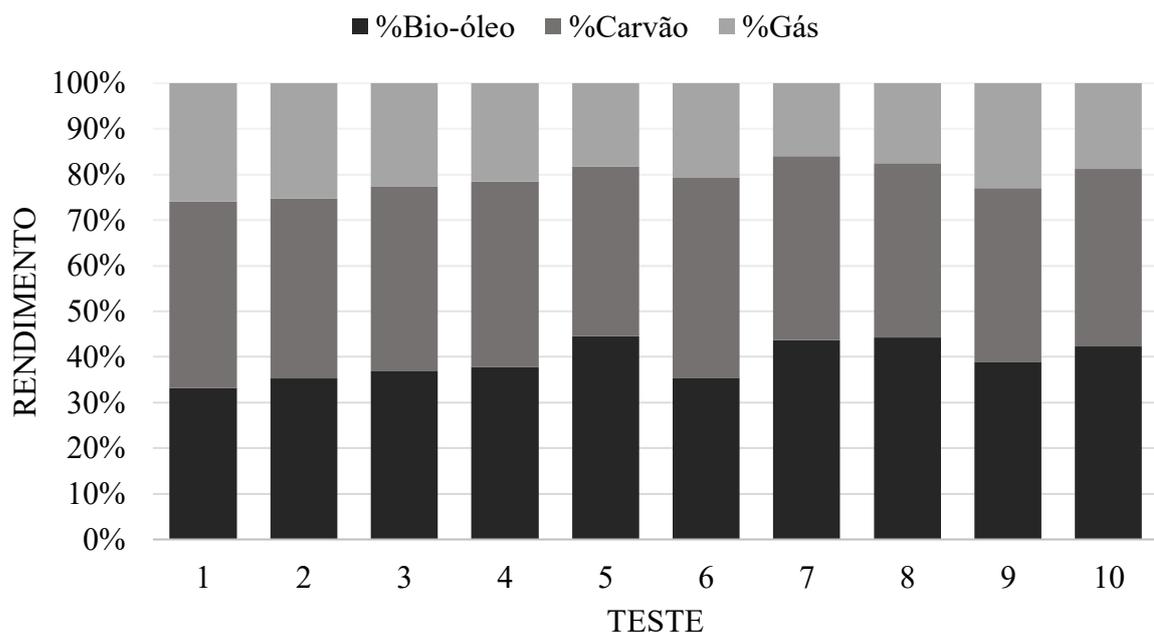


Figura 4.1 – Rendimentos de líquido, sólido e gás obtidos nos testes de pirólise de bagaço de malte em leito fixo.

Com os resultados obtidos, realizou-se uma análise estatística para calcular o impacto das variáveis independentes (β e d) sobre os rendimentos. E através de técnicas de regressão foram obtidas equações empíricas, superfícies de resposta e curvas de nível para as respostas estudadas em função da taxa de aquecimento (X_1) e da granulometria (X_2). Deste modo, foram analisados os efeitos lineares e quadráticos destas variáveis.

Para o rendimento do bio-óleo, obteve-se a Equação 4.1 com um coeficiente de correlação quadrático (R^2) de 0,87; haja vista que esta equação é o modelo reduzido com as variáveis significativas de acordo com a análise do quadro ANOVA e representa o impacto das variáveis independentes no rendimento de líquido (RL).

$$\%RL = 36,39 + 2,31X_1 + 3,33X_2 + 3,88X_2^2 + 1,90X_1X_2^2 \quad (4.1)$$

Outrossim, na Figura 4.2 são apresentadas a superfície de resposta e a curva de nível para este modelo, as quais foram geradas no intuito de visualizar os efeitos das variáveis independentes no sistema. Nota-se que, para as faixas utilizadas neste estudo, o rendimento do bio-óleo é superior para a faixa granulométrica intermediária e para a taxa de aquecimento elevada.

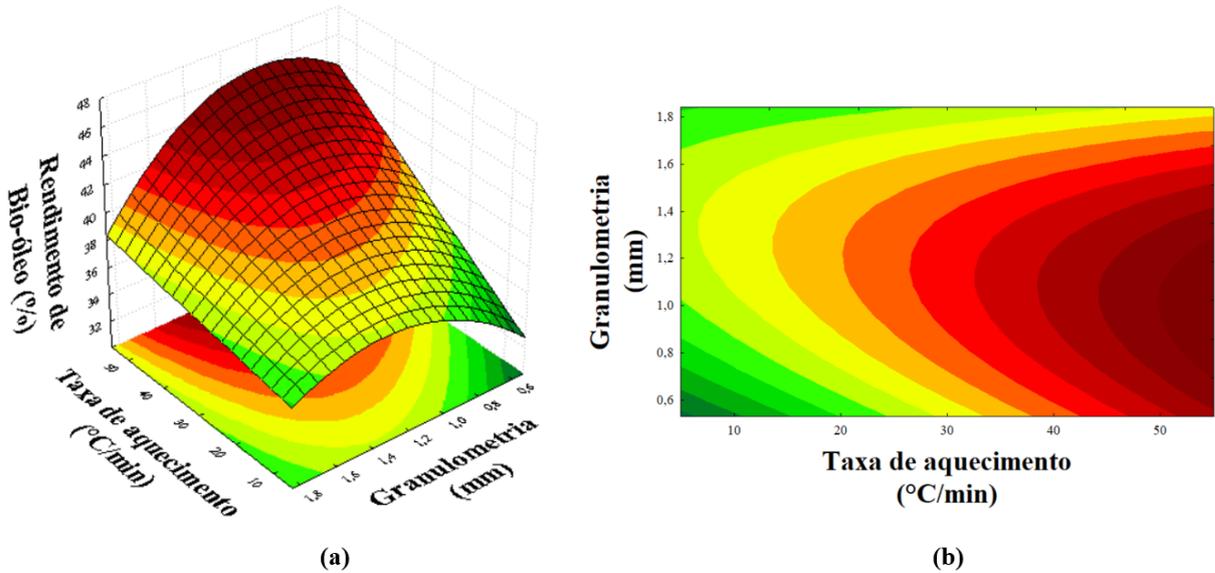


Figura 4.2 – Influência da taxa de aquecimento e da granulometria no rendimento de líquido. (a) Superfície de resposta; (b) Curvas de nível.

Para o rendimento de sólido (RS), através do modelo reduzido com as variáveis significativas de acordo com a análise do quadro ANOVA obteve-se a Equação 4.2, com um coeficiente de correlação quadrático (R^2) de 0,91; e a superfície de resposta e as curvas de nível as quais são apresentadas na Figura 4.3.

$$\%RS = 41,33 - 0,67X_1 - 1,99X_2 + 1,44X_1^2 - 2,06X_2^2 - 1,25X_1^2X_2^2 \quad (4.2)$$

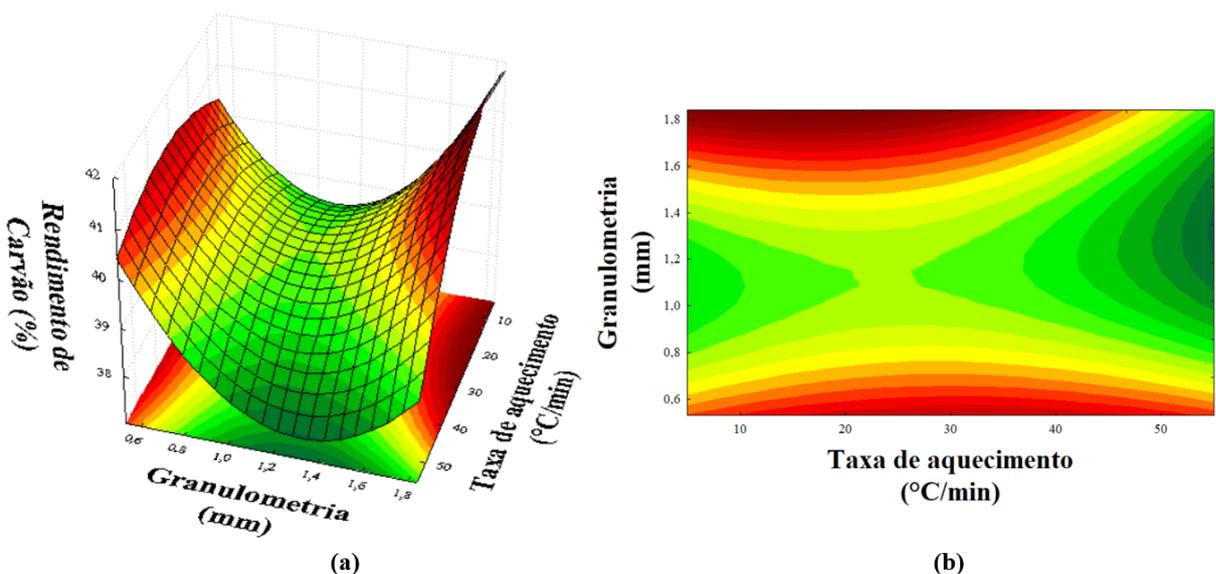


Figura 4.3 – Influência da taxa de aquecimento e da granulometria no rendimento de sólido. (a) Superfície de resposta; (b) Curvas de nível.

Analogamente às análises realizadas para RL e RS, para o rendimento de gás obteve-se a Equação 4.3, com um coeficiente de correlação quadrático (R^2) de 0,99; e a superfície de resposta e as curvas de nível que são apresentadas na Figura 4.4.

$$\%RG = 22,09 - 1,95X_1 - 0,78X_2 + 1,44X_1X_2 - 1,26X_2^2 - 1,44X_1X_2^2 - 1,77X_1^2X_2 - 1,08X_1^2X_2^2 \quad (4.3)$$

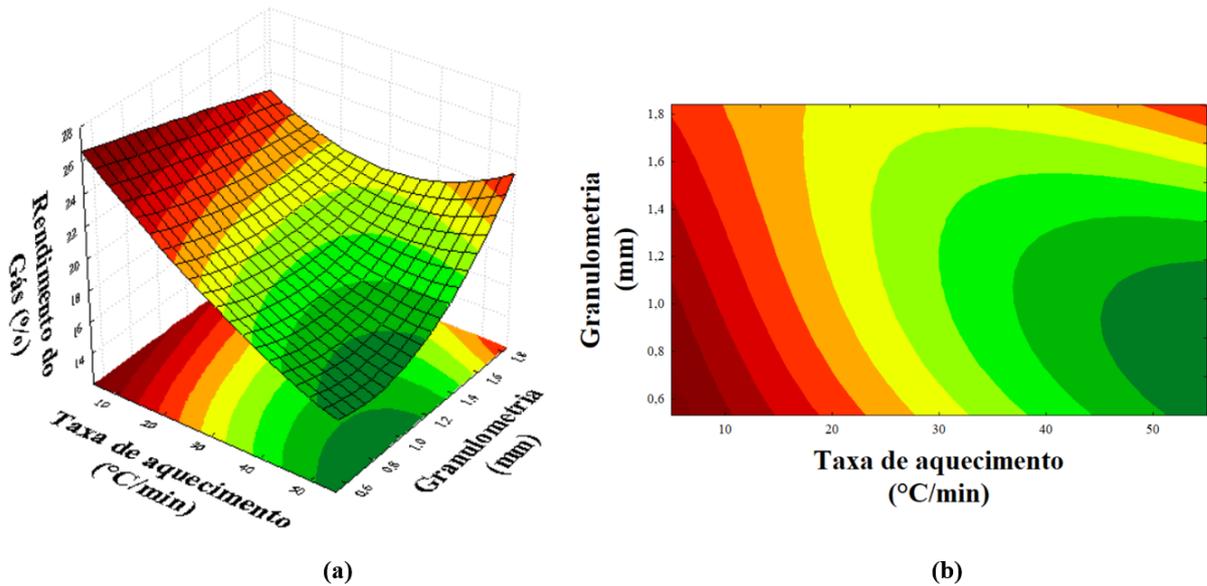


Figura 4.4 – Influência da taxa de aquecimento e da granulometria no rendimento de gás. (a) Superfície de resposta; (b) Curvas de nível.

De acordo com a análise estatística, verificou-se um aumento no rendimento de bio-óleo para granulometrias menores que 1,6 mm; tendo seu ponto de ótimo próximo a faixa granulométrica média deste estudo, que foi de 1,195 mm. Enquanto que para altas faixas granulométricas (>1,60 mm) e baixas taxas de aquecimento (<30 °C/min) obteve-se maiores rendimentos de carvão, devido a diminuição das reações secundárias e ao aumento da dificuldade da transferência de massa em partículas maiores, o que diminui a geração de gases no processo de pirólise.

Nota-se que a produção líquida é aumentada com o aumento da taxa de aquecimento devido à redução das limitações transferência de massa e transferência de calor e ao curto espaço de tempo disponível para reações secundárias (AKHTAR e AMIN, 2012). Conseqüentemente, o tempo de permanência disponível para voláteis no interior das partículas de biomassa diminui, minimizando também as reações secundárias. Isso resulta em produtos com maior peso molecular disponíveis para condensação em bio-óleo, proporcionando maior

rendimento líquido (DHYANY E BHASKAR, 2018). Haja vista que em processos de pirólise a produção de bio-óleo é decorrente da condensação dos gases gerados no processo, conseqüentemente, parâmetros que impactam na geração de produtos gasosos também impactam na geração de bio-óleo.

A transferência de calor durante a pirólise é difícil porque a biomassa é um mau condutor de calor. Assim, o tamanho das partículas influencia o rendimento do bio-óleo produzido e é crítico para minimizar os problemas de transferência de calor no processo (AKHTAR e AMIN, 2012).

Encinar *et al.* (1998 e 2000) e Uzun *et al.* (2006) analisaram a pirólise do bagaço de uva, *Cynara cardunculus L.* e torta de soja, respectivamente, no reator de leito fixo, relataram que o tamanho de partícula de até 2 mm não influenciou o rendimento dos produtos pirolíticos destas biomassas. Por outro lado, Abnisa *et al.* (2011) observaram que o aumento do tamanho de partícula de 0,5 mm para 2 mm na pirólise de casca de palmeira causou um aumento na produção líquida de 69,6% em massa. Enquanto Shen *et al.* (2009) observaram um aumento no rendimento de bio-óleo de 12-14% em massa, com uma redução da partícula de 1,5 mm para 0,3 mm no reator de leito fluidizado.

Observa-se para rendimento se sólidos que, em baixas taxas de aquecimento, a possibilidade de reações secundárias de pirólise pode ser descartada/reduzida. A baixa taxa de aquecimento também garante que nenhuma rachadura térmica da biomassa ocorra, resultando em maior rendimento de biocarvão. A alta taxa de aquecimento apóia a fragmentação da biomassa e aumenta o rendimento gasoso e líquido, limitando a possibilidade de formação do biocarvão (TRIPATHI *et al.*, 2016).

Aysu e Kucuhk (2013) , Angin (2013) e Sensoz e Augin (2008) relataram uma diminuição no rendimento de biocarvão na pirólise de *Ferula orientalis L.*, semente de açafraão e *Charthamus tinctorius L.*, respectivamente, aumentando a taxa de aquecimento de 30 para 50 °C/min. É provável que uma alta taxa de aquecimento melhore a despolimerização da biomassa em componentes voláteis primários que, no final, retardam o rendimento do carvão. Em alta taxa de aquecimento, a pirólise secundária domina e essas reações secundárias auxiliam na formação do componente gasoso. (TRIPATHI *et al.*, 2016).

Ao aumentar o tamanho das partículas, aumenta a distância entre a superfície da biomassa e seu núcleo, o que retarda o rápido fluxo de calor da extremidade quente para a fria.

Este gradiente de temperatura favorece o rendimento de carvão (ENCINAR *et al.*, 2000). Entretanto, o tamanho das partículas é um fator que deve ser tomado cuidado no processo de pirólise, pois pode controlar a taxa na qual o calor é transferido para a biomassa (TRIPATHI *et al.*, 2016).

Neste ínterim, o rendimento máximo de bio-óleo obtido através da análise estatística correspondia a granulometria de 1,195 mm e taxa de aquecimento de 55 °C/min, ou seja, granulometria intermediária e alta taxa de aquecimento. Logo, os testes catalíticos foram realizados também nestes parâmetros, e o produto líquido obtido foi comparado com o produto líquido obtido da pirólise sem catalisador realizada nos mesmos valores de taxa de aquecimento e granulometria.

Na Tabela 4.2 são apresentados os rendimentos líquidos (RL) e rendimento de sólido (RS) para os testes sem catalisador e com os catalisadores, sendo eles o ZSM-5 e a hidrocalumita.

Tabela 4.2 – Rendimentos de líquido e de sólido obtidos nos testes sem e com catalisador

	RL (%)	RS (%)
Sem catalisador	44,25	38,25
ZSM-5	59,00	30,00
Hidrocalumita	55,70	44,34

4.2 – Caracterização dos Produtos

4.2.1 – Análise imediata

Na Tabela 4.3 são apresentados os resultados de análises imediata do produto sólido obtido através da pirólise sem catalisador. São apresentados valores médios e os respectivos desvios padrão dos teores de umidade, voláteis e cinzas.

Tabela 4.3 – Resultados de análise imediata para teores de umidade, voláteis e cinzas.

	Resultados (%)
%Umidade	1,07 ± 0,35
%Voláteis	40,04 ± 1,96
%Cinzas	8,29 ± 0,50

Neste estudo, o carvão obtido pela pirólise do bagaço de malte apresentou um teor de cinzas inferior a 13,17% e um teor de voláteis superior a 29,98%, os quais foram obtidos por Balogun *et al.* (2017). Ademais, quando comparado a produtos sólidos originados de outras biomassas, neste estudo o carvão apresentou um teor de cinzas próximo ao obtido por Masiá *et al.* (2007) para a palha de milho, que foi de 7,1%; além de ter sido inferior ao teor de cinzas obtido por Cardoso *et al.* (2012) para o sorgo sacarino, que foi de 17%.

Outrossim, devido baixo teor de umidade, o carvão obtido pelo processo de pirólise pode ser utilizado como fertilizante, uma vez que irá retornar parte importante dos minerais retirados do solo durante o processo de desenvolvimento da planta. Adicionalmente, o carvão adicionado ao solo deixa de liberar o carbono que foi sequestrado durante a fotossíntese sob a forma de gases que provoquem o efeito estufa (SILVA, 2012).

4.2.2 – Análise termogravimétrica (TGA)

Na Figura 4.5, são apresentadas as curvas de perda de massa (TGA) e de sua derivada (DTG) em função da temperatura durante a decomposição térmica do produto sólido resultando da pirólise do bagaço de malte.

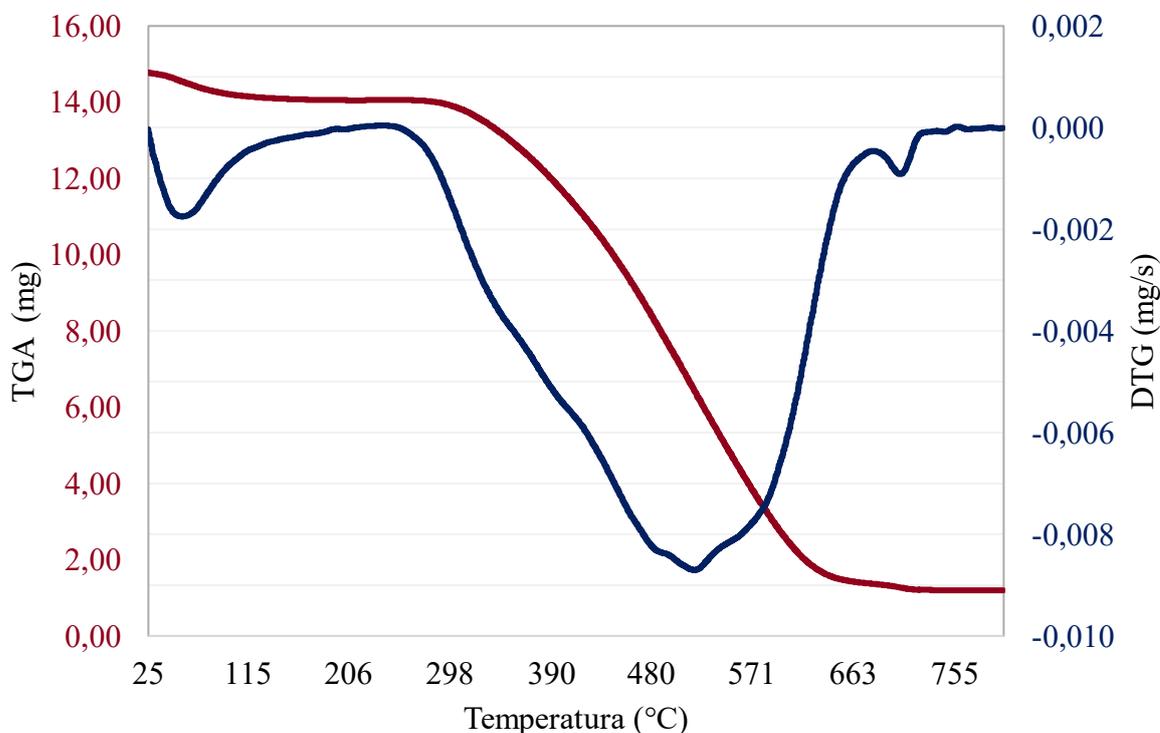


Figura 4.5 – Análise termogravimétrica do produto sólido da pirólise de bagaço de malte.

Os resultados da análise termogravimétrica (TGA/DTG) permitem obter informações sobre a faixa de temperatura onde ocorre a decomposição da maior parte do carvão bem como sobre o valor da taxa de decomposição máxima e temperatura em que ela ocorre (SILVA, 2012).

A primeira zona de perda de massa entre os 25 e 115°C, de acordo com Gonçalves *et al.* (2014), deve-se predominantemente à evaporação da umidade presente no carvão, sendo que a perda de massa obtida em relação a evaporação foi próxima a 6,70%. Entre 480,0 e 571,0 °C nota-se o segundo pico da análise termogravimétrica do carvão vegetal e, de acordo com Silva (2012), este pico representa o consumo do principal componente do carvão, o carbono que é predominante na amostra. Pode-se verificar que ocorreu uma degradação aproximada de 67% em massa.

4.2.3 – Cromatografia gasosa acoplada com espectrômetro de massas (GC/MS)

Na Figura 4.6, são apresentadas as composições de bio-óleo obtidos nos testes realizados nos pontos de máximo rendimento de líquido de acordo com a análise estatística, sendo estes realizados com e sem catalisador. Sendo que na Figura 4.6 são apresentados os percentuais em relação aos grandes grupos: oxigenados, hidrocarbonetos e nitrogenados.

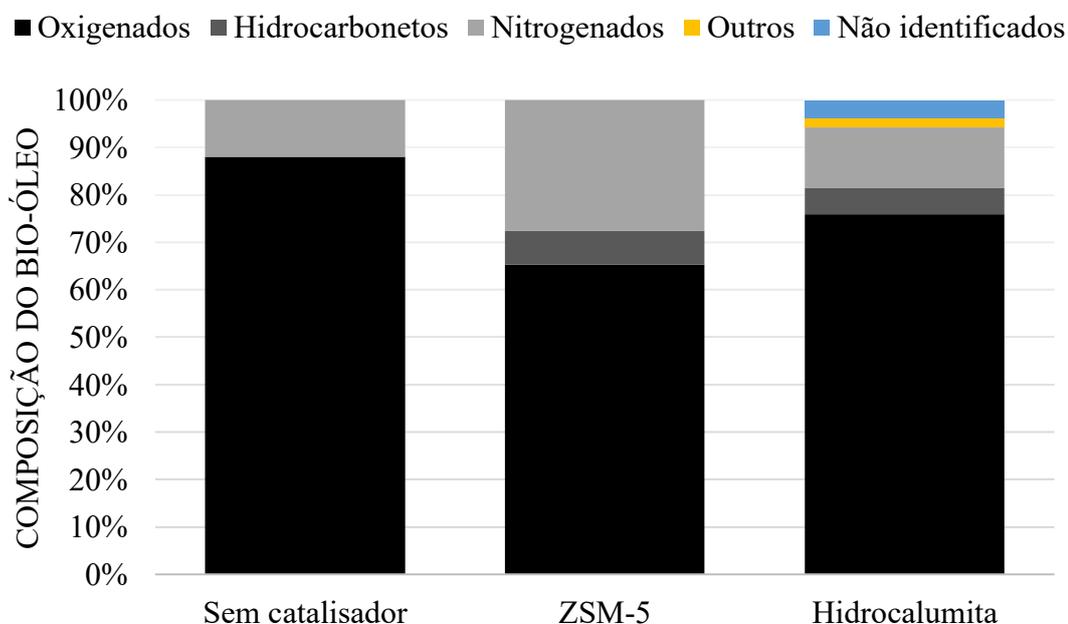


Figura 4. 6 – Composição do bio-óleo para os testes sem a presença de catalisador e, também, para os testes de pirólise catalítica.

Nas Tabelas 4.4, 4.5 e 4.6 são apresentadas as composições detalhadas obtidas nos produtos líquidos. Sendo estes os resultados obtidos através da cromatografia gasosa acoplada com espectrômetro de massas (GC/MS) para as amostras de produto líquido no ponto ótimo ($d = 1,195$ mm e $\beta = 55$ °C/min) sem a presença de catalisador e para as amostras de produto líquido obtido de pirólise catalíticas com os catalisadores zeólita ZSM-5 e hidrocalumita.

Neste estudo, notou-se que tanto os compostos fenólicos quanto oxigenados e furanos foram reduzidos através do uso dos catalisadores. Em contraponto, verificou-se que a hidrocalumita não reduziu o teor de oxigenados no bio-óleo tanto quanto a ZSM-5, o que já era de se esperar por ser um catalisador básico.

Ademais, do mesmo modo que Borél (2018) que estudou a pirólise catalítica do bagaço de malte, pôde ser visto que muitas matérias-primas da indústria química estão presentes no bio-óleo. Tal como o furfural, composto de alto valor agregado por ser um ótimo solvente para extração, foi obtido em todos os processos, porém o uso da hidrocalumita ampliou o teor de furfural no bio-óleo onde obteve-se 9,47%, aproximadamente 4% a mais do que na pirólise sem catalisador e na pirólise com a zeólita.

Pattiya *et al.* (2008) estudaram a influência da zeólita ZSM-5 e nos produtos da pirólise rápida de caule de mandioca. Os resultados mostraram que esse catalisador reduziu a quantidade de oxigenados derivados da lignina, indicando assim, uma melhoria do poder calorífico e uma diminuição da viscosidade do bio-óleo. Isto ocorre porque os sítios ácidos de catalisadores como a zeólita promovem uma série de reações de desidratação, descarbonilação, descarboxilação, isomerização e desidrogenação, convertendo os produtos oxigenados gerados no processo de pirólise em compostos aromáticos mais estáveis (CARVALHO, 2016).

A desoxigenação *in situ* de compostos fenólicos e a respectiva conversão em hidrocarbonetos aromáticos melhora a qualidade do bio-óleo produzido, pois diminui a sua reatividade e a tendência de envelhecimento, simplificando assim processos de *upgrade* ou melhoramento posteriores (ZHANG *et al.*, 2014).

Outrossim, de acordo com Jin *et al.* (2015), as proporções de compostos fenólicos monoaromáticos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos foram aumentadas com a utilização de zeólitas microporosas na pirólise rápida de uma variedade de *Miscanthus sacchariflorus*, enquanto a seletividade para ácidos, compostos oxigenados e furanos diminuiu.

Tabela 4. 4 – Substâncias que formam a composição do bio-óleo obtido durante o teste realizado no ponto ótimo sem a utilização de catalisador.

Grupos funcionais	Subgrupos funcionais	Substância	% na amostra
Oxigenados	Cetonas	<i>1-Hydroxy-2-butanone</i>	1,36
		<i>2-Propanone, 1-(acetyloxy)-</i>	4,20
		<i>2-Cyclopentene-1,4-dione</i>	0,53
		<i>2(3H)-Furanone, dihydro-3-methylene-</i>	0,34
		<i>6-Oxa-bicyclo[3.1.0]hexan-3-one</i>	0,54
		<i>2-Butanone, 1-(acetyloxy)-</i>	0,51
		<i>2-Butanone, 1-(acetyloxy)-</i>	0,61
		<i>2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-</i>	0,40
		<i>Butyrolactone</i>	1,25
		<i>1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-</i>	2,61
		<i>2-Hydroxy-gamma-butyrolactone</i>	0,50
		<i>2-Cyclopenten-1-one, 3-(acetyloxy)-</i>	0,32
		Álcoois	
<i>Cyclopropyl carbinol</i>	2,21		
<i>2-Methoxy-4-vinylphenol</i>	3,11		
Furanos		<i>Furfural</i>	5,95
		<i>2-Furanmethanol</i>	10,12
		<i>Ethanone, 1-(2-furanyl)-</i>	0,34
		<i>2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-</i>	0,40
		<i>2(5H)-Furanone</i>	2,47
		<i>2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone</i>	0,81
		<i>2-Furanmethanol, tetrahydro-</i>	1,30
		<i>2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-</i>	1,05
Fenóis		<i>Phenol</i>	1,91
		<i>Phenol, 2-methoxy-</i>	1,84
		<i>Phenol, 3-methyl-</i>	2,65
		<i>Phenol, 2-methoxy-4-methyl-</i>	0,66
		<i>Phenol, 3-ethyl-</i>	0,85
		<i>Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-</i>	0,76
		<i>Phenol, 2,6-dimethoxy-</i>	0,44
Açúcares		<i>1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose</i>	2,14
		<i>1,3-Di-O-acetyl-.alpha.-.beta.-d-ribopyranose</i>	0,50
		<i>D-Erythro-Pentose, 2-deoxy-</i>	3,64
		<i>.beta.-D-Glucopyranose, 1,6-anhydro-</i>	15,32
Outros		<i>Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester</i>	2,37
		<i>2-Methyliminoperhydro-1,3-oxazine</i>	4,86
		<i>2,3-Anhydro-d-mannosan</i>	0,48
			0,37

(Continuação)

Grupos funcionais	Subgrupos funcionais	Substância	% na amostra
Oxigenados	Outros	<i>.beta.-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate 3-</i>	0,55
		<i>Ethoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsiloxy)tetrasiloxane</i>	0,46
		<i>1,2,3-Trimethoxybenzene</i>	1,46
		<i>Butanal, 3-hydroxy-</i>	1,50
		<i>Butanal,3-hydroxy-</i>	0,82
		<i>3-Ethoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsiloxy)tetrasiloxane-1,2-</i>	1,43
		<i>Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester</i>	
Nitrogenados		<i>4H-Pyran-4-one,2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-</i>	0,67
		<i>2(1H)-Pyridinone</i>	2,78
		<i>1,3-Propanediol, 2-(hydroxymethyl)-2-nitro-</i>	5,00
		<i>Pentadecanenitrile</i>	1,24
		<i>Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-</i>	0,46
		<i>Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-</i>	0,56
		<i>5,10-Diethoxy-2,3,7,8-tetrahydro-1H,6H-dipyrrolo[1,2-a;1',2'-d]pyrazine</i>	0,69
		<i>Tetradecanamide</i>	0,53
Total Identificado			100,01

Tabela 4. 5 – Substâncias que formam a composição do bio-óleo obtido através da pirólise catalítica de bagaço de malte com a utilização da zeólita ZSM-5.

Grupos funcionais	Subgrupos funcionais	Substância	% na amostra
Hidrocarbonetos		<i>1,7-Octadiyne</i>	1,55
		<i>Hexadecane</i>	1,34
		<i>Tridecane</i>	1,69
		<i>1-Pentadecyne</i>	1,43
		<i>Nonadecane, 2-methyl-</i>	1,22
Oxigenados	Cetonas	<i>2-Propanone, 1-hydroxy-</i>	4,80
		<i>1-Hydroxy-2-butanone</i>	1,00
		<i>2-Propanone, 1-hydroxy-</i>	1,52
		<i>2-Propanone, 1-(acetyloxy)-</i>	2,52

(Continuação)

Grupos funcionais	Subgrupos funcionais	Substância	% na amostra	
Oxigenados	Cetonas	<i>2-Cyclopentene-1,4-dione</i>	1,13	
		<i>Butyrolactone</i>	1,13	
		<i>1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-</i>	1,37	
	Álcoois	<i>1-Butanol, 3-methyl-</i>	1,34	
		<i>1,3-Propanediol, 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-</i>	1,36	
	Furanos	<i>Furfural</i>	5,45	
	Fenóis	<i>Phenol, 2-methyl-</i>	1,70	
	Açúcares	<i>1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose</i>	5,03	
		<i>.beta.-D-Glucopyranose, 1,6-anhydro-</i>	6,48	
	Outros	<i>Propanoic acid</i>	5,45	
		<i>Butanoic acid, 3-methyl-</i>	1,32	
		<i>Carbamic acid, phenyl ester</i>	1,99	
		<i>Pentanal</i>	2,33	
		<i>Hexadecanoic acid, 15-methyl-, methyl ester</i>	3,15	
		<i>1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester</i>	2,85	
		<i>Pentadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester</i>	3,14	
		<i>n-Hexadecanoic acid</i>	2,1	
		<i>Decanoic acid, 2-propenyl ester</i>	0,93	
		<i>1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester</i>	2,65	
		<i>n-Hexadecanoic acid</i>	4,52	
		Nitrogenados	<i>2-Methyliminoperhydro-1,3-oxazine</i>	1,07
			<i>2-Pyrrolidinone</i>	3,02
	<i>Glutarimide</i>		1,32	
<i>Glutarimide</i>	1,46			
<i>Pentadecanenitrile</i>	6,04			
<i>Pentadecanenitrile</i>	5,83			
<i>Oxirane, tetradecyl-</i>	3,30			
<i>5,10-Diethoxy-2,3,7,8-tetrahydro-1H,6H-dipyrrolo[1,2-a;1',2'-d]pyrazine</i>	1,58			
<i>Oleanitrile</i>	1,99			
<i>Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-</i>	0,89			
<i>5,10-Diethoxy-2,3,7,8-tetrahydro-1H,6H-dipyrrolo[1,2-a;1',2'-d]pyrazine</i>	0,96			
Total Identificado			100,03	

Tabela 4. 6 – Substâncias que formam a composição do bio-óleo obtido através da pirólise catalítica de bagaço de malte com a utilização da hidrocalumita.

Grupos funcionais	Subgrupos funcionais	Substância	% na amostra	
Hidrocarbonetos		<i>Decane</i>	0,68	
		<i>Tridecane</i>	0,98	
		<i>Hexadecane</i>	0,71	
		<i>Hexadecane</i>	1,12	
		<i>3-Octadecene. (E)-</i>	0,86	
		<i>Hexadecane</i>	1,20	
Oxigenados	Cetonas	<i>2-Butanone. 3-hydroxy-</i>	2,20	
		<i>1-Hydroxy-2-butanone</i>	2,94	
		<i>2-Propanone. 1-(acetyloxy)-</i>	10,43	
		<i>2-Cyclopenten-1-one. 2-methyl-</i>	0,92	
		<i>2-Butanone. 1-(acetyloxy)-</i>	1,06	
		<i>2-Cyclopenten-1-one. 3-methyl-</i>	0,74	
		<i>1.2-Cyclopentanedione. 3-methyl-</i>	1,54	
		<i>Ethanone. 1-(1-cyclohexen-1-yl)-</i>	1,06	
	Álcoois	<i>1-Butanol. 3-methyl-</i>	2,07	
		<i>1-Butanol. 3-methyl-. acetate</i>	0,81	
		<i>2-Furanmethanol</i>	10,3	
		<i>Butyrolactone</i>	1,91	
		<i>1.3-Propanediol. 2-(hydroxymethyl)-2-nitro-</i>	1,90	
	Furanos	<i>Furfural</i>	9,47	
		<i>2(5H)-Furanone</i>	0,70	
	Fenóis	<i>Phenol</i>	1,24	
		<i>Phenol. 3-methyl-</i>	1,00	
		<i>2-Methoxy-4-vinylphenol</i>	0,92	
	Oxigenados	Açúcares	<i>1.4:3.6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose</i>	2,85
			<i>.beta.-D-Glucopyranose. 1.6-anhydro-</i>	2,73
		Outros	<i>Propanoic acid</i>	3,20
<i>Propanoic acid. 2-methyl-</i>			0,83	
<i>Butanoic acid</i>			0,69	
<i>Butanoic acid. 3-methyl-</i>			1,41	
<i>Propanoic acid. ethenyl ester</i>			0,96	
<i>Butanal. 3-methyl-</i>			0,88	
<i>Pentadecanoic acid. 14-methyl-. methyl ester</i>			2,77	
<i>1.2-Benzenedicarboxylic acid. bis(2-methylpropyl) ester</i>			2,06	
<i>Decanoic acid. 2-propenyl ester</i>			0,63	
<i>9.12-Octadecadienoic acid. methyl ester. (E.E)-</i>			0,89	

(Continuação)

Grupos funcionais	Subgrupos funcionais	Substância	% na amostra
Oxigenados Nitrogenados	Outros	<i>(E)-9-Octadecenoic acid ethyl ester</i>	4,82
		<i>Pyrrole</i>	1,98
		<i>Propanenitrile. 2-hydroxy-</i>	0,9
		<i>2-Pyrrolidinone</i>	1,08
		<i>5-Hydroxy-2-pyridinecarbaldehyde</i>	3,71
		<i>Glutarimide</i>	0,88
		<i>Hexadecanenitrile</i>	4,21
		<i>Oleanitrile</i>	1,44
		<i>Dodecanenitrile</i>	0,91
	<i>Tetradecanamide</i>	0,62	
Total Identificado			96,22

CONCLUSÕES

Neste estudo foi construída uma bancada experimental para pirólise de biomassa em leito fixo, no intuito de avaliar o impacto da granulometria e da taxa de aquecimento sobre o rendimento dos produtos líquido, sólido e gás advindos do processo de pirólise de bagaço de malte.

Observou-se que para o bio-óleo, o maior rendimento foi obtido em altas taxas de aquecimento (55 °C/min) e em uma granulometria intermediária em relação a faixa estudada tendo seu ponto ótimo, portanto, próximo a 1,195mm. Enquanto, para o carvão, o rendimento foi maximizado quanto operou-se em baixas taxas de aquecimento (<30 °C/min) e altas granulometrias (>1,6 mm). Fatores estes decorrentes da presença de reações secundárias no processo e também da liberação de voláteis de biomassa, decorrentes do nível de facilidade em que ocorria a transferência de massa.

Ademais, decorrente da análise imediata, constatou-se que o carvão vegetal originado da pirólise do bagaço de malte possui teores de cinzas e umidade que favorecem a utilização deste produto como fertilizante na agricultura.

Fatores estes que foram comprovados através da análise termogravimétrica, visto que os picos apresentados na análise foram correspondentes a umidade e ao principalmente componente do carvão, o carbono.

Quanto a pirólise catalítica, foi observado que ambos os catalisadores elevaram o rendimento do bio-óleo em comparação ao processo sem a utilização de catalisador. Contudo o rendimento de carvão foi elevado com o uso da hidrocalumita e reduzido com o uso da zeólita ZSM-5.

A composição do bio-óleo também foi impactada de modo diferente com o uso dos catalisadores ácido e básico. Enquanto a ZSM-5 reduziu consideravelmente o teor de oxigenados, a hidrocalumita aumentou em torno de 4% a composição de furfural presente no bio-óleo.

Deste modo, tanto para rendimento dos produtos sólidos e líquidos, quanto para a composição do bio-óleo, os catalisadores apresentaram bons resultados. Quanto a escolha do

catalisador para a aplicação em um processo fora de escala de bancada, deve-se levar em conta o intuito do processo e quais produtos são prioritários.

Sendo assim, este estudo confirmou o potencial econômico do bagaço de malte residual de cervejaria para processos de pirólise, principalmente quando comparado ao destino atual deste produto que é ser transformado em ração animal. Visto que os produtos gerados neste processo possuem um maior valor agregado, pois muitos são produtos utilizados na indústria de química fina.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNISA F., DAUD W.M.A.W., WAN W.M.A., HUSIN W.N.W., SAHU J.N. *Utilization possibilities of palm shell as a source of biomass energy in Malaysia by producing bio-oil in pyrolysis process*, *Biomass Bioenergy*, 35, p. 1863–1872, 2011.
- AHO A., KUMAR N., ERANEN K., SALMI T., HUPA M. e MURZIN D.Y. *Catalytic pyrolysis of biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the Acidity of H-Beta Zeolite. Process Safety and Environmental Protection*, 2007.
- ALVAREZ, J.; LOPEZ, G.; AMUTIO, M.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. *Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor*. *Fuel*, 128, 162-169. 2014.
- AKHTAR J., SAIDINA N., AMIN A. *Review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis*, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 16, p. 5101–5109, 2012. ALVAREZ J.; LOPEZ G.; AMUTIO M.; BILBAO J.; OLAZAR M. *Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor*. *Fuel*, 128, 162-169. 2014.
- AMIN A. *Review of diesel production from renewable resources: Catalysis, process kinetics and technologies*. *Ain Shams Engineering Journal*, 2019.
- ANGIN D. *Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake*. *Bioresour Technol*, 128, p. 593–7, 2018.
- APAYADIN-VAROL E., PUTUN E., PUTUN A.E. *Slow pyrolysis of pistachio shell*. *Fuel*, 86, p.1892-1899, 2007.
- AYSU T, KÜÇÜK MM. *Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products*. *Energy*, 64, p.1002–25, 2013.
- BALOGUN A.O., SOTOUDEHNI AKARANI F., McDONALD A.G. *Thermo-kinetic, spectroscopic study of brewer's spent grains and characterisation of their pyrolysis products*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 127, p. 8 – 16, 2017.
- BASU P. *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory*. Academic Press. Elsevier. 2010.
- BECIDAN M.; SKREIBERG Ø., HUSTAD J. E. *Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78(1), 207-213. 2007.
- BEHRENDT F., NEUBAUER Y., OEVERMANN M., WILMES B, ZOBEL N. *Direct liquefaction of biomass e review*. *Chemical Engineering Technology* 31, p. 667-677, 2008.
- BEN-HAMED U., SEDDIGHI H., THOMAS K. *Economic returns of using Brewery's spent grain in animal feed*, 2011.
- BEN H. e RAGAUSKAS A.J. *RSC Adv.*, 2, p. 12892, 2012.
- BRANCA, C.; GIUDICIANNI, P.; BLASI, C. D., *GC/MS Characterization of Liquids Generated from Low-Temperature Pyrolysis of Wood*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, p. 3190-3202, 2003.

BORÉL L.D.M.S. Estudo de aplicação da pirólise rápida em leito de jorro para valorização de resíduos agroindustriais, 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, 2018.

BRASIL. Agência Nacional de Energia Elétrica. Atlas de energia elétrica do Brasil. 2. ed. Brasília, p. 243, 2005.

BRIDGWATER T. Review Biomass for energy. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86, p. 1755 – 1768, 2006.

BRIDGWATER A.V. *Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. Biomass and Bioenergy*, v.38, n.1, p. 1-27, 2012.

BRIDGWATER, T. *Challenges and Opportunities in Fast Pyrolysis of Biomass: Part I. Johnson Matthey Technology Review*, 2, p. 118-130, 2018.

BROWN, R. C. Introduction to Thermochemical Processing of Biomass into Fuels, Chemicals, and Power. In: *Thermochemical processing of biomass: conversion into fuels, chemicals, and power*. Editor, Robert C. Brown. John Wiley & Sons. 2011.

BUTLER E. *et al. A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, n. 8, p. 4171–4186, 2011.

CARDOSO, W. S. *et al. Pré-tratamentos de biomassa para produção de etanol de segunda geração. Revista Analytica*, n. 56, p. 64-76, Janeiro 2012.

CARLSON T.R. *et al. Production of green aromatics and olefins by catalytic fast pyrolysis of wood sawdust. Energy & Environmental Science*, v. 4, n. 1, p. 145-161, 2010.

CARVALHO W. S., OLIVEIRA, T. J., CARDOSO, C. R., ATAÍDE C. H. *Thermogravimetric analysis and analytical pyrolysis of a variety of lignocellulosic sorghum. Chemical Engineering Research and Design*, 95, 337-345. 2015.

CARVALHO W.S. Pirólise rápida do bagaço de sorgo sacarino: Influência da temperatura, de aditivos e de catalisadores, 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química – Universidade Federal de Uberlândia, 2016.

CAVANI F., TRIFIRÓ F., VACCARI A., CATAL. *Today*, 11, p. 173–301, 1991

CELAYA A.M., LADE A.T., GOLDFARB J.L. *Co-combustion of brewer's spent grains and Illinois No. 6 coal: impact of blend ratio on pyrolysis and oxidation behavior, Fuel Process. Technology* 129, p. 39–51., 2015.

CHEN, Z.; ZHU, Q.; WANG, X.; XIAO, B.; LIU, S. Pyrolysis behaviors and kinetic studies on Eucalyptus residues using thermogravimetric analysis. *Energy Conversion and Management*, 105, 251-259. 2015.

CENBIO, CENTRO NACIONAL DE REFERÊNCIA EM BIOMASSA. Banco de dados de biomassa no Brasil, 2003.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy & fuels*, 18(2), 590-598. 2004. DOI: 10.1021/ef034067u

DEMIRBAS A. *Biorefineries: current activities and future developments; Energy Conversion and Management*, v.56, n.11, p. 2782-2801, 2009.

- DENG L., FU Y., GUO Q.X. *Energy Fuel*, 23, p. 564–568, 2009.
- DHYANI V., BHASKAR T. *A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. Renewable Energy*, 2017.
- DOUMER M. E., ARÍZAGA G. G. C. D., SILVA A., YAMAMOTO C., NOVOTNY E. H., SANTOS J. M., SANTOS L. O., WISNIEWSKI JUNIOR A., ANDRADE J. B., MANGRICH A. S. *Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113, 434-443. 2015.
- ENCINAR J., BELTRÁN F., RAMIRO A., GONZÁLEZ J. *Pyrolysis/gasification of agricultural residues by carbon dioxide in the presence of different additives: influence of variables, Fuel Process. Technol.*, 55, p. 219–233, 1998.
- ENCINAR J.M., GONZÁLEZ J.F., GONZÁLEZ J. *Fixed-bed pyrolysis of Cynara cardunculus L. Product yields and compositions, Fuel Process. Technol.*, 68, p. 209–222, 2000.
- EL-SAYED, S. A.; MOSTAFA, M.E. *Pyrolysis characteristics and kinetic parameters determination of biomass fuel powders by differential thermal gravimetric analysis (TGA/DTG). Energy Conversion and Management. v. 85. p. 165-172. 2014.*
- ENGTRAKUL C. *et al. Effect of ZSM-5 acidity on aromatic product selectivity during upgrading of pine pyrolysis vapors. Catalysis Today, Transformations of Biomass and its derivatives to Fuels and Chemicals. v. 269, p. 175–181, 1 jul. 2016.*
- FARAG S. e CHAOUKI J. *Bioresources Technology*, 175, p. 254, 2015.
- FOSTER A.J. *et al. Optimizing the aromatic yield and distribution from catalytic fast pyrolysis of biomass over ZSM-5. Applied Catalysis A: General, v. 423-424, p 154-161, 2012.*
- GANDHI I. *Energy resources and conversion processes, Renewable energy resources, block 2, 2018.*
- GAERTNER C.A., SERRANO-RUIZ J.C., BRANDEN D.J., DUMESIC J.A., CATAL J. 266 p. 71–78, 2009.
- GARCIA-SANCHO C., GUIL-LOPEZ R., PASCUAL L., MAIRELES-TORRES P., NAVARRO R.M., FIERRO J.L.G. *Appl. Catal. A: Gen. 548, p. 71–82, 2018.*
- GOLDFARB J.L., CEYLAN S. *Second-generation sustainability: application of the distributed activation energy model to the pyrolysis of locally sourced biomass-coal blends for use in co-firing scenarios, Fuel 160, p. 297–308, 2015.*
- GONÇALVES, G. C.; FRANZ, R.; NAKAMURA, P. K.; VEIT, M. T.; FIAMETTI, K. G.; SILVA, G. M. C. *Estudo da pirólise do bagaço de malte para a obtenção de bio-óleo e carvão. In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014 [= Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2, p. 8228-8236.]. São Paulo: Blucher, 2014.*
- GUEDES C.L.B., ADÃO D.C., QUESSADA T.P., BORSATO D., GALÃO O.F. *Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. Química Nova, v.33, n.4, p. 781-786, 2010.*

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

HAYRIKI-ACMA H., YAMAN S., KUCUKBAYRAK S. *Effect of heating rate on the pyrolysis yields of rapeseed. Renewable Energy*, 31, p. 803-810, 2006.

HUANG X., CAO J., SHI P., ZHAO X., FENG X. *Influences of pyrolysis conditions in the production and chemical composition of the bio-oils from fast pyrolysis of sewage sludge, J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 110, p. 353–362, 2014.

HUBER G. W., IBORRA S., CORMA A. *Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. Chem. Rev.*, v. 106, p. 4044-4098, 2006.

ILBAHAR E., CEBI S., KAHRAMAN C. *A state-of-the-art review on multi-attribute renewable energy decision making. Energy Strategy Reviews*, 25, p.18-33, 2019.

JAE J. *et al. Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion. Journal of Catalysis*, v. 279, n. 2, p. 257–268, 25 abr. 2011.

JAHIRUL M.I., RASUL M.G., CHOWDHURY A.A., ASHWATH N. *Biofuels production through biomass pyrolysis- A technological review, Energies*, 5, p. 4952–5001, 2012.

JOARDDER M.U.H., HALDER P.K., RAHIM A., PAUL N. *Solar assisted fast pyrolysis: a novel approach of renewable energy production, J. Eng.* 2014

KARANJKAR P.U. *et al. Production of aromatics by catalytic fast pyrolysis of cellulose in a bubbling fluidized bed reactor. AIChE Journal*, v. 60, n. 4, p. 1320-1335, 2014.

KOUFOPANOS C.; LUCCHESI A. *Pyrolysis, a Promising Route for Biomass Utilization. Bioresource and technology*, v.42, n.3, p. 219-231 . 1992.

LAIRD D. A., BROWN R. C., AMONETTE J. E., LEHMANN J. *Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. Biofuels, Bioprod. Bioref.*, v. 3, p. 547-562, 2009.

LY H.V., KIM S.S., WOO H.C., CHOI J.H., SUH D.J., KIM J. *Fast pyrolysis of macroalga Saccharina japonica in a bubbling fluidized-bed reactor for bio-oil production, Energy*, 93, p. 1436–1446, 2015.

LYNCH K. M., STEFFEN E. J., ARENDT E. K. *Brewers' spent grain: a review with an emphasis on food and health. Journal of the Institute of Brewing*, 122(4), p. 553-568, 2016.

MAHMOOD A.S.N., BRAMMER J.G., HORNUNG A., STEELE A., POULSTON S. *The intermediate pyrolysis and catalytic steam reforming of brewers spent grain. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 103, p. 328–342, 2013.

MASIÁ A.A.T. *et al. Characterising ash of biomass and waste. Fuel Processing Technology, Impacts of Fuel Quality on Power Production*, v. 88, n. 11-12, p. 1071-1081, 2007.

MCKENDRY P. *Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. Bioresource Technology* 83, p. 37–46, 2002.

METTLER, M.S.; VLACHOS, D.G.; DAUENHAUER, P.J. *Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels. Energy & Environmental Science*. v. 5. 2012. p. 7797–7809.

- MOHAN D., PITTMAN C.U., STEELE P.H. *Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review*, *Energy Fuels*, 20, p. 848–889, 2006.
- MORTENSEN P. M. et al. *A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels*. *Applied Catalysis A: General*, v. 407, n. 1, p. 1–19, 4 nov. 2011.
- MUSSATTO S., DRAGONE G., ROBERTO I. *Brewers spent grain: generation, characteristics and potential application*, *Journal of Cereal Science* 43 (1), 2006.
- MUSSATTO S.I., FERNANDES M., ROBERTO I.C. *Lignin recovery from brewer's spent grain black liquor*. *Carbohydr Polym* 70, p. 218–223, 2007.
- MUSSATTO S. I., MONCADA J., ROBERTO I. C., CARDONA C. A. *Techno-economic analysis for brewer's spent grains use on a biorefinery concept: the Brazilian case*. *Bioresource technology*, 148, 302-310. 2013.
- NAVAJAS A., CAMPO I., MORAL A., ECHAVE J., SANZ O., MONTES M., ODRIOZOLA J.A., ARZAMENDI G., GANDÍA L.M. *Fuel*, 211, p.173–181, 2018.
- NUNES L.J.R., MATIAS J.C.O., CATALÃO J.P.S. *Biomass combustion systems: A review on the physical and chemical properties of the ashes*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, p. 235-242, 2016.
- ONAY O. e KOÇKAR O.M. *Fixed-bed pyrolysis of rapeseed (Brassica napus L.)*. *Biomass and Bioenergy*, 26, p. 289-299, 2004.
- PARADELA F. M. R. Estudo da pirólise de misturas de resíduos de plásticos, pneus e biomassa. 2012. 322f. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Bioquímica) - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2012.
- PATTIYA A., TITLOYE J.O., BRIDGWATER A.V. *Fast pyrolysis of cassava rhizome in the presence of catalysts*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 81, n. 1, p. 72-79, 2008.
- PEDROZA M. M. Bio-óleo e biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo. 2011. 114f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.
- POERSCHMANN J., WEINER B., WEDWITSCHKA H., BASKYR I., KOEHLER R., KOPINKE F.-D. *Characterization of biocoals and dissolved organic matter phases obtained upon hydrothermal carbonization of brewer's spent grain*. *Bioresource Technology*, 164, p. 162–169, 2014.
- REIS FILHO, A.M. dos. Pirólise rápida de bagaço de malte: otimização, caracterização dos produtos e melhoramento do bio-óleo, 2020. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, 2020.
- SANTANA JÚNIOR, J. A. Efeito catalítico de zeólita ZSM-5 e ácido nióbio HY-340 na pirólise e hidropirólise de ligninas kraft industriais. 2018. 116 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.
- SANTOS. K.G. Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro: fluidodinâmica e cinética do processo. 2011. 261 f. Tese (Doutorado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

- SANTOS K.G., CAMPOS A.V.P., FERREIRA L.V., SANTANA R.C., BARROZO M.A.S. *Fluid dynamics of a sand-biomass mixture in a spouted-bed reactor for fast pyrolysis. Chemical Engineering and Technology*, 36(12). p. 2148-215,. 2013.
- SHEN J., WANG X.-S., GARCIA-PEREZ M., MOURANT D., RHODES M.J., LI C.-Z. *Effects of particle size on the fast pyrolysis of oil mallee woody biomass, Fuel*, 88, p.1810–1817, 2009.
- SHEN, D.; JIN, W.; HU, J.; XIAO, R.; LUO, K. An overview on fast pyrolysis of the main constituents in lignocellulosic biomass to valued-added chemicals: structures, pathways and interactions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 761-774. 2015.
- SILVA, J.P.da. Caracterização da casca de café (coffea arábica, L) *in natura*, e de seus Produtos Obtidos pelo Processo de Pirólise em Reator Mecanicamente Agitado. 2012. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2012.
- SMOLARSKI N. *High-value opportunities for lignin: Unlocking its potential, Frost & Sullivan*, 2012.
- STEFANIDIS S.D., KALOGIANNIS K.G., ILIOPOULOU E.F., LAPPAS A.A., PILAVACHI P.A. *In-situ upgrading of biomass pyrolysis vapors: Catalyst screening on a fixed bed reactor. Bioresource Technology*, 102, p. 8261-8267, 2011.
- STEFANIDIS D., KARAKOULIA S.A., KALOGIANNIS K.G., ILIOPOULOU E.F., DELIMITIS A., YIANNOULAKIS H., ZAMPETAKIS T., LAPPAS A.A., TRIANTAFYLIDIS K.S. *Appl. Catal. B: Environ.* 196 (2016) 155–173.
- SUN J.X., SUN X.F., SHAO H., SUN R.C. *Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. Polymer Degradation and Stability*, 84, p. 331 – 339, 2004.
- TAVASOLI A., AHANGARI M.G., SONI C., DALAI A.K. *Production of hydrogen and syngas via gasification of the corn and wheat dry distillers grains (DDGS) in a fixed be micro reactor. Fuel Processing Technology* 90 (4), p. 472–482, 2009.
- TOOR S. *Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. Energy*, 36, n.5, p. 2328; 2011.
- TRIPATHI M., SAHU J.V., GANESAN P. *Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, p. 467-481, 2016.
- UZUN B.B., PÜTÜN A.E., PÜTÜN E. *Fast pyrolysis of soybean cake: product yields and compositions, Bioresour. Technol.*, 97, p. 569–576, 2006.
- VANREPELEN, K.; VANDERHEYDEN, S.; KUPPENS, T.; SCHREURS, S.; YPERMAN, J.; CARLEER, R. Activated carbon from pyrolysis of brewer's spent grain: production and adsorption properties. *Waste Management & Research*, 32(7), 634-645. 2014.
- VAZ JÚNIOR, S. *Biorrefinarias: cenários e perspectivas*. Brasília: Athalaia, 2011.
- WAN S., WANG Y. *A review on ex situ catalytic fast pyrolysis of biomass. Frontiers of Chemical Science and Engineering*, v. 8, p. 280–294, 1 set. 2014.

WOO GO A., CONAG A.T., IGDON R.M.B., TOLEDO A.S., MALILA J.S. *Potentials of agricultural and agro-industrial crop residues for the displacement of fossil fuels: A Philippine context. Energy Strategy Reviews* 23, p. 100 – 113, 2019.

World Energy Assessment – WEA. Energy and the challenge of sustainability. United Nations Development Programme, United Nations Development of Economic and Social Affairs and World Energy Council, 2000.

XAVIER, T. P. Contribuições para a pirólise da casca de macadâmia em leito de jorro cônico. 2016. 162 f. Tese (Doutorado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

YU Y.Q., LI X.Y., L. SU, Y. ZHANG, Y.J. WANG, H.Z. ZHANG, *Appl. Catal. A Gen.* 447, p. 115–123, 2012.

YUE Y., LIN Q., IRFAN M., CHEN Q. ZHAO X. *Characteristics and potential values of bio-oil, syngas and biochar derived from Salsola collina Pall. in a fixed bed slow pyrolysis system. Bioresource Technology*, 220, p. 378-383, 2016.

ZENG X., CHENG N., ZHENG X., DIAO Y., FANG G., JIN S., SHOU F., HU Z. *Molecular cloning and characterization of two manganese superoxide dismutases from Miscanthus × giganteus.* 2005

ZHANG Y., JIN B., SHONG N. *Experimental investigation on mixing and segregation behavior of biomass particle in fluidized bed. Chemical Engineering and Process Intensification*, 48, n. 3, p. 745 – 754, 2009.

ZHANG J. *et al. Mechanistic study on low-temperature fast pyrolysis of fructose to produce furfural. Journal of Fuel Chemistry and Technology*, v. 41, n. 11, p. 1303-1309, 2013.

ZHU Z.; TOOR S. S.; ROSENDAHL L.; YU D.; CHEN G. *Influence of alkali catalyst on product yield and properties via hydrothermal liquefaction of barley straw. Energy*, 80, 284-292. 2015.

ZIHARE L., SPALVINS K., BLUMBERGA D. *Multi criteria analysis for products derived from agro-industrial by-products. Energy Procedia*, 147, p. 452 – 457, 2018.