



Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais

Dissertação de Mestrado

AVALIAÇÃO DA PIRÓLISE CATALÍTICA DO RESÍDUO DA INDÚSTRIA CERVEJEIRA

Autor: Lucas Donizete Silva

Orientadora: Kássia Graciele Dos Santos

UBERABA

2019

Lucas Donizete Silva

Avaliação da pirólise catalítica do resíduo da indústria cervejeira.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais da Universidade do Triângulo Mineiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Kássia Graciele dos Santos

Co-orientadora: Profa. Dra. Beatriz Cristina Silvério

UBERABA

2019

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

S581a Silva, Lucas Donizete
Avaliação da pirólise catalítica do resíduo da indústria cervejeira / Lucas Donizete Silva. -- 2019.
96 f. : il., fig., graf., tab.

Dissertação (Mestrado Multicêntrico em Química de Minas Gerais) --
Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2019
Orientadora: Profa. Dra. Kássia Graciele dos Santos
Coorientadora: Profa. Dra. Beatriz Cristina Silvério

1. Cerveja - Indústria. 2. Resíduos industriais. 3. Resíduos como combustível. 4. Biomassa - Biodegradação. 5. Reações químicas. I. Santos, Kássia Graciele dos Santos. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 663.4

LUCAS DONIZETE SILVA

Avaliação da pirólise catalítica do resíduo da indústria cervejeira.

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, área de concentração Catálise, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Química.

Uberaba, 19 de Julho de 2019.

Banca examinadora:



Profa. Dra. Kássia Graciele dos Santos

Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Profa. Dra. Taisa Shimosakai de Lira

Universidade Federal do Espírito Santo – UFES



Profa. Dra. Sandra Cristina Dantas

Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Aos meus pais, Valéria e Nilson.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela presença constante em minha vida e por ter me permitido realizar este trabalho.

Aos meus queridos pais, exemplos de caráter, pelo amor, suporte e compreensão em todos os momentos.

À minha namorada, Bianca pelo incentivo, parceria e paciência.

Agradeço a minha orientadora, Profa. Dra. Kássia G. Santos, pela oportunidade em desenvolver este trabalho, pela compreensão no decorrer desta pesquisa e por todos os ensinamentos.

À Profa. Dra. Sandra Cristina Dantas pelo auxílio, suporte e valiosas sugestões no desenvolvimento da unidade experimental.

Às Profas. Dras. Beatriz Silvério, Nádia Sousa e Taisa Shimosakai de Lira pelas contribuições para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus colegas de Pós-Graduação pela parceria e boa convivência.

E a todos, que de alguma forma, colaboraram para o desenvolvimento e sucesso deste trabalho.

RESUMO

A grande disponibilidade de resíduos agroindustriais e a busca por fontes alternativas para geração de energia e produção de produtos químicos tornam a pirólise uma estratégia de conversão atrativa. A pirólise consiste na conversão térmica por meio da quebra dos componentes da biomassa: extrativos, hemicelulose, celulose e lignina para produção de carvão, bio-óleo e gases. Esses produtos apresentam-se com densidade energética superior à biomassa *in natura*. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi estudar a pirólise catalítica e não catalítica do bagaço de malte, analisando o efeito da temperatura de pirólise e concentração de aditivo cloreto de magnésio sobre os rendimentos dos produtos e suas principais características. Foram avaliadas as propriedades físicas e químicas da biomassa por meio distribuição granulométrica, densidade e empregando as análises: elementar, imediata, espectroscópica no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), composição lignocelulósica e termogravimétrica. A cinética de degradação térmica foi estimada empregando um Algoritmo de Evolução Diferencial. Foram avaliados os modelos reparametrizados de reação global e de reações paralelas independentes, a partir de dados termogravimetria dinâmica (TGA). Para o bagaço de malte puro, empregou-se taxas de aquecimento: 10, 20, 30, 40 e 50 K/min, enquanto que para a biomassa com o catalisador foram feitos testes a 40 K/min, nas concentrações mássicas de 5 e 10 % de aditivo. A pirólise foi realizada em leito fixo e o cenário experimental foi determinado através de um planejamento fatorial a três níveis, com temperaturas de 723, 773 e 823 K e concentração de aditivo cloreto de magnésio de 0, 5 e 10%. Os rendimentos dos produtos líquido e sólido foram determinados por gravimetria. A caracterização do carvão feita por FTIR e a fração orgânica do produto líquido caracterizada por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CGMS). Os resultados das caracterizações da biomassa mostraram propriedades promissoras para utilizar o bagaço de malte no processo de pirólise. Além disso, os resultados indicaram menor energia de ativação média que outras biomassas, fato que viabiliza a aplicação em processos de pirólise. A presença de cloreto de magnésio apresentou um efeito catalítico no processo de decomposição térmica, reduzindo a energia de ativação do processo, aumentando a conversão em menores temperaturas. As variáveis investigadas no processo de pirólise foram ambas significativas na geração dos produtos. O rendimento do bio-óleo foi maximizado pelas maiores temperaturas e pelo aumento da concentração de aditivo. Assim como o rendimento, a presença de aditivo favoreceu a seletividade dos produtos pirolíticos, formando majoritariamente ésteres. Por fim, o aumento de aditivo favoreceu a produção de carvão, associado as menores temperaturas. Quanto aos gases, houve uma redução significativa com o uso do catalisador.

Palavras-chave: Pirólise; Cinética; Bagaço de malte.

ABSTRACT

The large availability of agro-industrial waste and the search for alternative sources of energy generation and chemical compounds become the pyrolysis an attractive strategy. Pyrolysis consists of the thermal conversion of biomass, by breaking of the components: extractives, hemicellulose, cellulose and lignin for coal, bio-oil and gas production. These products have a higher energy density than in nature biomass. Thus, the objective of this work was to study the catalytic and non-catalytic pyrolysis of malt bagasse by analyzing the effect of pyrolysis temperature and magnesium chloride concentration on product yields and main characteristics. They were evaluated as physical and chemical properties of biomass through particle size distribution, density and employing the analyzes: elemental, immediate, Fourier transform infrared spectroscopic (FTIR), lignocellulosic and thermogravimetric composition. Degradation kinetics have been estimated using a Differential Avoidance Algorithm. Reparametrized global reaction model and reparametrized independent parallel reaction model were employed based on dynamic thermogravimetry (TGA) data. TGA was performed for pure malt bagasse with heating rate of 10, 20, 30, 40 and 50 K / min, while for a catalyst biomass, tests were performed at 40 K / min, at 5 and 10% additive mass concentrations. Pyrolysis was performed in a fixed bed and the experimental scenario was determined through a three-level factorial design, with temperatures of 723, 773 and 823 K and concentration of magnesium chloride of 0, 5 and 10%. Yields of products were determined by gravimetry. Coal characterization made by FTIR and organic fraction of the liquid product characterized by gas chromatography coupled to the mass spectrometer (CGMS). The results of biomass characterization showed in promising to use malt bagasse in the pyrolysis process. In addition, the results indicated lower activation energy than other biomasses, a fact that makes possible an application in pyrolysis processes. The presence of magnesium chloride had a catalytic effect on the thermal decomposition process. The variables were significant in the product generation process. Bio-oil yield was maximized by higher temperatures and increased additive concentration. As well as yield, the presence of additive favored the selectivity of pyrolytic products, forming mostly esters. Finally, the increase in additive favored coal production, associated with lower temperatures. As for gases, there was a significant reduction with the use of the catalyst.

Keywords: Pyrolysis; Kinetics; Malt bagasse.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Matriz energética Brasileira.....	15
Figura 2 – Estrutura molecular da celulose	19
Figura 3 – Esquema de decomposição da celulose	20
Figura 4 Formação da molécula de levoglucosan.	21
Figura 5 – Componentes da hemicelulose.	22
Figura 6 – Unidades formadoras da lignina.....	23
Figura 7 – Rotas de conversão da biomassa.	25
Figura 8 - Decomposição da celulose em moléculas menores durante a pirólise.	29
Figura 9 - Potenciais aplicações para os produtos da pirólise.....	29
Figura 10 – Sistema de pirólise: (1) gás inerte N ₂ , (2) medidor de vazão, (3) forno/reator de leito fixo e (4) sistema de condensação.	52
Figura 11 – Representação dos Modelos: Sigmóide e Log-Normal	57
Figura 12 – Digrama de <i>Krevelen</i> para bagaço de malte e outras biomassas.	59
Figura 13 – Classificação da biomassa pela composição lignocelulósica.	63
Figura 14 - Curvas DTG para devolatilização sob diferentes taxas de aquecimento.	63
Figura 15 – Conversão para malte puro e impregnado com sal.....	65
Figura 16 – Taxa de conversão sob taxa de aquecimento de 40 K/min para o bagaço de malte puro e com aditivo.	66
Figura 17 - Gráfico da TG (A) e da DTG (B) para taxa de aquecimento de 40 K/min para o Modelo RGR.....	69
Figura 18 – Gráfico da TG (A) e da DTG (B) para taxa de aquecimento de 40 K/min com 5% de aditivo para modelo de reação global reparametrizado.....	70
Figura 19 - Gráfico da TG (A) e da DTG (B) para taxa de aquecimento de 40 K/min com 10 % de aditivo para modelo de reação global reparametrizado.....	71
Figura 20 – Curva DTG simulada pelo Modelo RPIR para os componentes do bagaço de malte e DTG experimental para a taxa de 40 K/min.	72
Figura 21 – Contorno (A) e superfície de reposta (B) para produção de líquido.	75
Figura 22 – Distribuição dos grupos funcionais produzidos com a pirólise do bagaço de malte: (A) 450 °C; (B) 500 °C; (C) 550 °C.....	76
Figura 23 – Contorno (A) e superfície de reposta (B) para produção de carvão.	81
Figura 24 – Espectro FTIR para bagaço de malte e carvão da pirólise.....	82
Figura 25 – Contorno (A) e superfície de reposta (B) para produção de gás em função da concentração de aditivo e temperatura de pirólise.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Teor médio dos componentes lignocelulósicos em diferentes biomassas.	18
Tabela 2 – Composição mineral típica de biomassa vegetal.....	24
Tabela 3 - Características das rotas termoquímicas de conversão.....	26
Tabela 4 – Produtos potenciais do bio-óleo e sua aplicação.....	30
Tabela 5 – Características dos tipos de Pirólise.....	33
Tabela 6 – Modelos estatísticos de Distribuição Granulométrica.....	40
Tabela 7 – Níveis das variáveis estudadas	52
Tabela 8 – Matriz de planejamento para os experimentos de pirólise.....	53
Tabela 9 – Condições operacionais do CGMS para avaliação do bio-óleo.....	55
Tabela 10 – Análise Distribuição granulométrica	56
Tabela 11 – Avaliação dos modelos estimados para Distribuição Granulométrica. ..	57
Tabela 12 – Valores médios de densidade bulk, aparente e real.....	58
Tabela 13 – Análise elementar do bagaço de malte e outras biomassas.	59
Tabela 14 – Análise imediata do bagaço de malte e outras biomassas.....	60
Tabela 15 – Poder calorífico do bagaço de malte e outras biomassas.	61
Tabela 16 – Composição Lignocelulósica do bagaço de malte e outras biomassas.	62
Tabela 17 – Parâmetros cinéticos para degradação térmica do bagaço de malte puro, estimado pelo modelo RGR.	67
Tabela 18 – Parâmetros cinéticos de diversas biomassas massas.	68
Tabela 19 – Parâmetros cinéticos do bagaço de malte puro e com aditivo para modelo de RGR, a 40 K/min.....	69
Tabela 20 – Parâmetros cinéticos do bagaço de malte estimados pelo modelo RPIR.	71
Tabela 21 – Faixa de valores para E_a em kJ/mol para os principais componentes de diversas biomassas.	73
Tabela 22 – Rendimentos em função da temperatura e concentração de aditivo.	73
Tabela 23 – Avaliação dos efeitos temperatura de pirólise (X_1) e concentração de aditivo (X_2) na produção de bio-óleo.	74
Tabela 24 – Compostos gerados com a pirólise do bagaço de malte.	78
Tabela 25 – Avaliação dos efeitos temperatura de pirólise (X_1) e concentração de aditivo (X_2) no rendimento do produto sólido.....	80
Tabela 26 - Avaliação dos efeitos temperatura de pirólise (X_1) e concentração de aditivo (X_2) no rendimento de gases.....	84

LISTA DE SÍMBOLOS

C:	Carbono	-
d_s	Diâmetro de Sauter	mm
E_a	Energia de ativação	kJ/mol
H/C	Razão de hidrogênio e carbono	-
H:	Hidrogênio	-
k_0	Fator pré-exponencial	s ⁻¹
m:	Massa	g
m_{biomassa}	Massa de biomassa	g
$m_{\text{bio-óleo}}$	Massa de bio-óleo	g
$m_{\text{carvão}}$	Massa de carvão	
m_∞	Massa tempo final	g
m_i	Massa inicial	g
m_p	Massa de partícula	kg
O/C	Razão de oxigênio e carbono	-
O:	Oxigênio	-
R:	Constante Universal dos gases ideais	J / mol K
R^2	Coefficiente de correlação	-
S:	Enxofre	-
T:	Temperatura	K
t:	tempo	s
V_e	Volume ocupado pelo éter	m ³
V_p	Volume de partícula	m ³
X:	Conversão	-
β	Taxa de aquecimento	K/min

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE SÍMBOLOS	x
1. INTRODUÇÃO	14
1.1. Objetivos	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1. Malte	17
2.2. Composição lignocelulósica	18
2.2.1. Celulose	19
2.2.2. Hemicelulose.....	21
2.2.3. Lignina.....	22
2.2.4. Extrativos.....	23
2.2.5. Cinzas	23
2.3. Rotas de conversão da biomassa	24
2.3.1. Rotas bioquímicas.....	25
2.3.2. Rotas termoquímicas	26
2.4. Pirólise.....	28
2.4.1. Produtos da pirólise.....	29
2.4.2. Fatores que afetam a pirólise	31
2.4.3. Tipos de pirólise	32
2.5. Técnicas de análise térmica	33
2.5.1. Análise termogravimétrica (TG).....	34

2.5.2. Termogravimetria derivada (DTG).....	35
2.6. Cinética de degradação térmica.....	36
2.6.1. Modelo de Reação Global.....	37
2.6.2. Modelo de Reações Paralelas Independentes (RPI).....	37
2.7. Processo catalítico da pirólise.....	37
3. MATERIAL E MÉTODOS	39
3.1. Caracterização da biomassa.....	39
3.1.1. Distribuição granulométrica.....	39
3.1.2. Densidade aparente.....	40
3.1.3. Densidade bulk.....	41
3.1.4. Densidade real.....	41
3.1.5. Análise Elementar.....	42
3.1.6. Análise Imediata.....	42
3.1.7. Poder Calorífico.....	43
3.1.8. Composição Lignocelulósica.....	43
3.2. Análise termogravimétrica.....	46
3.3. Cinética de degradação.....	47
3.3.1. Modelo de Reação Global Reparametrizado.....	47
3.3.2. Modelo de Reações Paralelas Independentes.....	48
3.4. Pirólise em leito fixo.....	51
3.5. Caracterização dos produtos da pirólise.....	53
3.5.1. Carvão.....	53
3.5.2. Bio-óleo.....	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1. Caracterização da biomassa.....	56
4.2. Análise termogravimétrica.....	63

4.3. Cinética de degradação térmica do bagaço de malte	67
4.3.1. Modelo de Reação Global Reparametrizado (RGR)	67
4.3.2. Modelo Reações Paralelas Independentes Reparametrizado (RPIR).....	71
4.4. Produtos da pirólise.....	73
4.4.1. Líquido	74
4.4.2. Carvão.....	80
4.4.3. Gás.....	84
5. CONCLUSÃO	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
APÊNDICE A	96

1. INTRODUÇÃO

O declínio das reservas de combustíveis fósseis e questões ambientais especialmente relacionadas ao efeito estufa e emissão de alguns gases como: dióxido de carbono e metano, constituíram uma grande ameaça e desafio para a sustentabilidade, para a economia e ao ambiente. Os recursos fósseis e preços flutuantes do petróleo intensificaram a busca por alternativas energéticas e rotas alternativas para obtenção de diversos produtos químicos (MARSHALL, 2013).

Os combustíveis fósseis, como o carvão, o petróleo e o gás são fontes práticas de energia e atendem às demandas energéticas de maneira eficaz. No entanto, os combustíveis fósseis são finitos e não renováveis. A biomassa, por outro lado, é renovável e seu uso é sustentável. Essas características estão contribuindo para o crescente interesse pela biomassa para produção de energia.

A conversão da biomassa, especialmente em calor e luz, é tão antiga quanto a civilização humana. A descoberta do fogo deu início ao desenvolvimento científico da raça humana que o diferencia de outras criaturas. A disponibilidade de combustíveis fósseis, com maior densidade energética e conseqüentemente mais convenientes, como carvão e petróleo, causou uma redução no uso de biomassa para fins energéticos. No entanto, tem havido um recente aumento de interesse na conversão de biomassa em gás ou líquido devido à fatores como renovabilidade, benefícios ambientais e sociopolíticos.

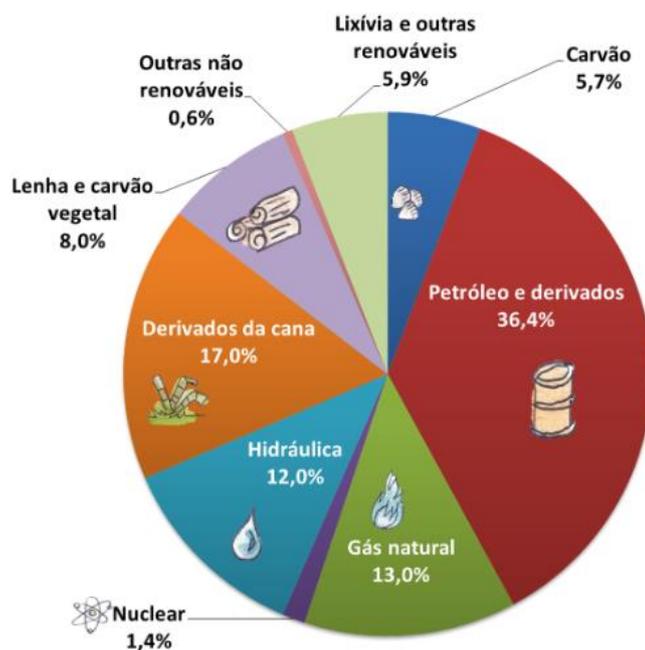
O emprego mais comum de biomassa para energia é a combustão direta, seguida pela gaseificação, carbonização e pirólise. A produção de combustível a partir de biomassa através de pirólise, transesterificação, fermentação e síntese baseada em gaseificação vem ganhando importância comercial (BASU, 2010).

A utilização da biomassa como combustível fornece energia neutra em emissão de carbono, pois essa técnica de produção de energia é considerada renovável e sustentável, sem acúmulo de dióxido de carbônico na atmosfera, visto que o gás liberado durante a obtenção de energia é retirado do ambiente e fixado em outros vegetais através da fotossíntese (SANTOS, 2013).

O uso da biomassa para fins energéticos apresenta grandes benefícios do ponto de vista sócio-político. A biomassa é um recurso cultivado localmente o que torna economicamente viável o transporte da biomassa e pode estimular o desenvolvimento de indústrias associadas para o cultivo, coleta e transporte de biomassa. Outro aspecto muito importante da energia, combustível ou produtos químicos à base de biomassa é que eles reduzem a dependência de combustíveis fósseis importados, dando a um país um benefício adicional de independência energética (BASU, 2010).

A matriz energética do Brasil apoia-se em fontes não renováveis e renováveis. A composição da matriz é distribuída entre diversas fontes conforme apresentado na Figura 1. Dessa forma, os percentuais de fontes renováveis utilizadas no Brasil totalizam 42,9% (BEN, 2018).

Figura 1 – Matriz energética Brasileira



Fonte: (BEN, 2018).

Além disso, o Brasil é um expoente produtor agrícola. De acordo com Levantamento Sistemático Da Produção Agrícola a safra de cereais, leguminosas e oleaginosas foi de aproximadamente 240,6 milhões de toneladas no país. Conseqüentemente, há uma grande quantidade de resíduos gerados no processamento dessa produção. Dessa forma, a conversão dos resíduos em energia e produtos químicos finos por meio de rotas de conversão alternativas é uma

estratégia para destinação da expressiva quantidade de resíduos agroindustriais assim como potencializa o uso de energias renováveis (RAMIREZ-GOMES,2014).

A produção cerveja no Brasil é de aproximadamente 14 milhões de quilolitros por ano. Nesse sentido, o Brasil é o terceiro maior produtor de cerveja do mundo (DIAS e FALCONI, 2018). O bagaço de malte é o resíduo mais abundante na indústria cervejeira representando cerca de 85% do total de subprodutos gerados (REINOLD, 1997). Nesse aspecto, o bagaço de malte é uma notória biomassa para produção de energia e produtos químicos finos.

A pirólise é uma técnica de conversão termoquímica muito atrativa para obtenção de biocarvão e bio-óleo por meio da decomposição térmica da biomassa na ausência de oxigênio (WAN *et al.*, 2009). Nesse processo, as cadeias poliméricas dos principais componentes da biomassa como celulose, hemicelulose, lignina e extrativos, são quebradas para produzir compostos voláteis condensáveis e não condensáveis de menor peso molecular (KLASS, 1998). Alguns produtos da pirólise apresentam alto poder calorífico e várias aplicações industriais e energéticas.

1.1. OBJETIVOS

Diante do cenário apresentado, o objetivo deste trabalho é estudar a pirólise do bagaço de malte em leito fixo com adição do sal $MgCl_2$. Nesse aspecto, destacam-se os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar as características físicas e químicas do bagaço de malte para fins energéticos e para produção de bio-óleo e carvão;
- Investigar a cinética da decomposição térmica por meio dos modelos cinéticos reparametrizados de reação global (RGR) e de reações paralelas independentes (RPIR);
- Analisar o rendimentos e propriedades dos produtos obtidos com a pirólise.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção são apresentados os principais conceitos e trabalhos ao que se refere a biomassa e suas propriedades assim como aos aspectos relacionados a pirólise e suas características. Além disso, são abordadas informações sobre a análise termogravimétrica para investigação da devolatilização da biomassa. A cinética da degradação da biomassa é abordada por meio de modelos cinéticos. Por fim, são anunciados trabalhos experimentais sobre pirólise empregando sais como aditivos para melhoria do rendimento e qualidade dos produtos gerados.

2.1. MALTE

O termo biomassa refere-se a toda matéria orgânica não fossilizada e biodegradável gerada por processos naturais como: plantas, animais e micro-organismos, assim como matéria proveniente das atividades humanas como produtos e subprodutos da agricultura, da indústria e ainda, de resíduos urbanos (BASU, 2010; PACIONI, 2013).

Esse recurso contém energia armazenada, por meio da fotossíntese, na forma de energia química. Alguns processos termoquímicos podem converter essa energia em produtos energéticos: carvão vegetal, gases e óleos combustíveis, como o processo de pirólise, por exemplo (BASU, 2010; BARCELOS, 2016). Além disso, essa técnica de produção de energia é considerada renovável e sustentável, sem acúmulo de dióxido de carbônico na atmosfera, visto que o gás liberado durante a obtenção de energia é retirado do ambiente e fixado em outros vegetais através da fotossíntese (SANTOS, 2013; MARSHALL, 2013).

No Brasil, a cerveja é a bebida alcoólica mais consumida, com aproximadamente 14 milhões de quilolitros por ano. Nesse sentido, o Brasil é o terceiro maior produtor de cerveja do mundo (DIAS e FALCONI, 2018). O bagaço de malte é o resíduo mais abundante na indústria cervejeira representando cerca de 85% do total de subprodutos gerados (REINOLD, 1997).

Esse resíduo consiste na fração sólida obtida após a filtração do mosto cervejeiro. Por esta razão, a composição química do bagaço de malte pode variar de acordo com o tipo de cevada empregada, o tempo de colheita, as condições de

malteação e mosturação e aos adjuntos adicionados durante o processo cervejeiro (SANTOS *et al.*, 2003; SANTIAGO, 2013).

Apesar da alta produção cervejeira e conseqüentemente da grande quantidade de bagaço de malte gerado, este resíduo ainda é pouco empregado. Destaca-se seu uso, principalmente, em ração para animais por apresentar uma composição química rica em carboidratos e proteínas, entre outros compostos (REINOLD, 1997). Em alguns casos, o bagaço de malte é descartado, pois devido ao seu alto teor de umidade e de açúcares, a deterioração ocorre de forma muito rápida (NIGAM, 2017).

A busca por novos destinos para o bagaço de malte, com maior valor agregado, e o apelo ambiental na sua disposição estimulou o seu emprego em diferentes atividades como: em aditivo na construção de tijolos, em meios de cultura para produção de produtos biotecnológicos e em tratamentos de efluentes para remoção de metais pesados (MUSSATO *et al.*, 2010).

2.2. COMPOSIÇÃO LIGNOCELULÓSICA

Segundo Marshall (2013), a biomassa é um material compósito formado por diferentes componentes orgânicos, contendo oxigênio, tais como: celulose, hemicelulose, lignina, extrativos orgânicos e ainda de minerais inorgânicos. De acordo com Mesa *et al.*, (2003), cada biomassa apresenta uma determinada quantidade destes componentes em sua composição. Na Tabela 1 é apresentado o teor médio dos componentes lignocelulósicos para algumas biomassas.

Tabela 1 – Teor médio dos componentes lignocelulósicos em diferentes biomassas.

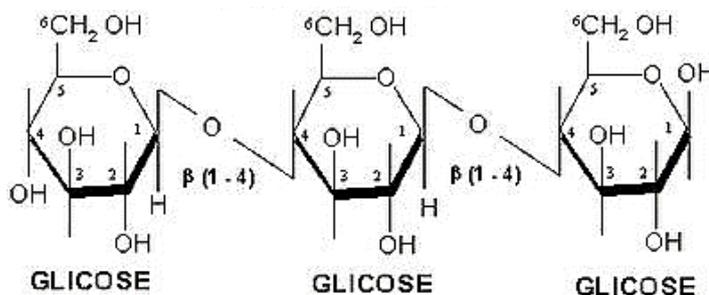
Biomassa	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Outros (%)
Borra de café	32,4	29,1	15,9	22,6
Casca de amêndoa	24,7	27	27,2	21,1
Bambu	39,5	17,6	25,2	17,7
Casca de coco	24,2	24,7	34,9	16,2
Espiga de Milho	26,3	25,2	16,3	32,2
Madeira de eucalipto	43	13,2	25,3	18,5
Madeira de Carvalho	34,5	18,6	28	18,9
Casca de aveia	48,4	16,1	16,2	19,3
Madeira de Pino	42,1	17,7	25	15,2

Fonte: Adaptado de (ANTAL, 2000)

2.2.1. Celulose

A celulose ($C_6H_{10}O_5$)_n (em que n é o número de monômeros) trata-se de um polímero de cadeia longa composta por monômeros de glicose ligadas por ligações éter do tipo $\beta(1-4)$. A estrutura química da celulose é mostrada na Figura 2.

Figura 2 – Estrutura molecular da celulose



Fonte: (FENGEL; WEGENER, 1989).

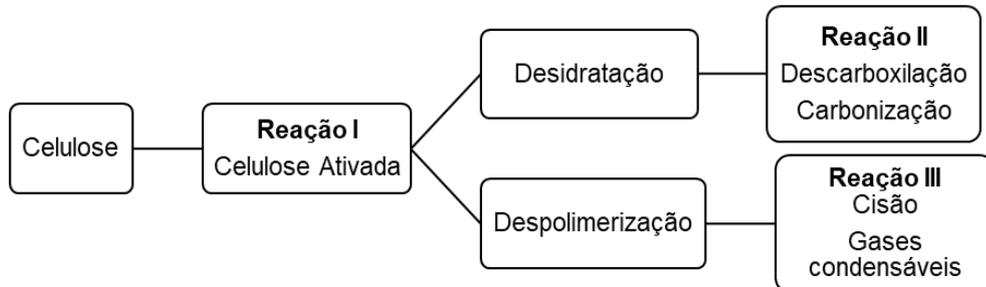
Esse arranjo resulta em um composto de alto peso molecular. Esse composto é o principal componente da parede celular dos vegetais e o composto orgânico mais abundante na natureza, sendo cerca de 40 a 50% da composição total da biomassa (FENGEL; WEGENER, 1989). A celulose apresenta a mesma estrutura em todos os tipos de biomassa, mudando apenas o grau de polimerização (entre 7000 e 10000) (SANTOS, 2011). O grau de polimerização é definido com relação ao número médio de seus monômeros e o peso médio, e representa a frequência relativa de ligações glicosídicas.

As moléculas de celulose são orientadas randomicamente e apresentam a tendência de formarem ligações de hidrogênio, que ocorrem a nível intra e intermolecular. Regiões com menor grau de ordenamento são regiões denominadas amorfas, essa região confere maior flexibilidade a estrutura (VASQUEZ *et al.*, 2007). À medida que a densidade de compactação da celulose aumenta, regiões cristalinas são formadas e a maioria da celulose proveniente da madeira apresenta cerca de 65% de região cristalina, sendo o restante considerado celulose amorfa, essa forte tendência em formar cristais, torna a celulose completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (RIBEIRO, 2015; FERREIRA, 2014).

A degradação térmica das macromoléculas de celulose ocorre no intervalo de 513 a 623 K de temperatura, sendo que a maior taxa de degradação e formação de anidrocélulose e levoglucosan ocorre em aproximadamente 608 K (MOHAN *et al.*, 2006). Esse processo ocorre com duas reações paralelas (Figura 3) de desidratação

e outra de despolimerização a partir de um de complexo ativado da celulose (BASU, 2010).

Figura 3 – Esquema de decomposição da celulose



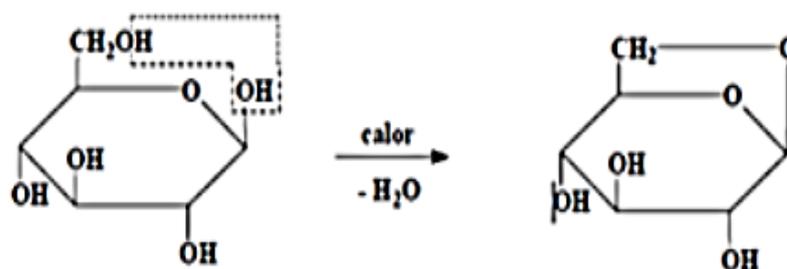
Fonte: Adaptado de (BASU ,2010).

A rota de desidratação produz bio-carvão e gases não condensáveis. Além disso, a reação de desidratação é favorecida em temperaturas menores que 573 K e por baixas taxas de aquecimento. Nessa etapa ocorre a formação de ligações insaturadas e a descarboxilação e a carbonização para produzir gases como: dióxido de carbono e monóxido e vapor de água (BASU, 2010).

Na despolimerização, as cadeias celulósicas sofrem ruptura das ligações glicosídicas β (1-4) responsável pela união entre os monômeros, por meio da despolimerização da molécula aparecendo moléculas menores e com baixa massa molar: anidrocelulose e em seguida levoglucosan (CHEN *et al.*, 2013). Destaca-se que esta via de reação é favorecida por altas taxas de aquecimento (BASU, 2010).

O composto levoglucosan (1,6-anidro- β -d-glucopironase) é formado, predominantemente, como um intermediário, sob altas taxas de aquecimento e em altas temperaturas (>300 °C). Por fim, esse composto gera produtos como furfural, furano, ácido acético e carvão (BORÉL ,2018).

Segundo Mesa-Pérez (2004), após a ruptura das ligações glicosídicas entre os resíduos de anidroglicose, o processo continua formando celobiose e por fim glicose. A formação de levoglucosan a partir da glicose ocorre com a saída de uma molécula de água intramolecular, conforme indicado na Figura 4.

Figura 4 Formação da molécula de levoglucosan.

Fonte: Mesa-Pérez (2004)

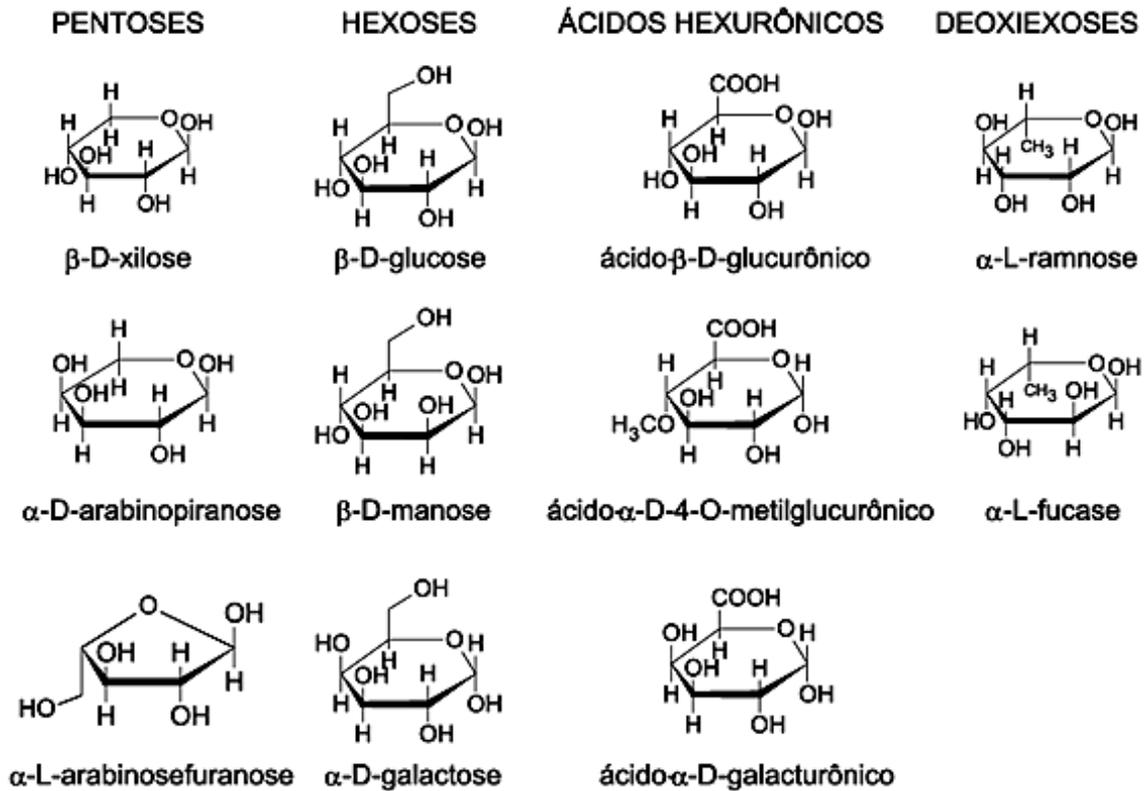
2.2.2. Hemicelulose

O segundo componente mais abundante em vegetais, em geral, é a hemicelulose. Trata-se de uma mistura de polissacarídeos de baixa massa molecular (RIBEIRO, 2016).

A hemicelulose é composta por um conjunto de polímeros ramificados e amorfos, que apresentam baixos graus de polimerização ($n= 50$ a 300) e são facilmente hidrolisáveis, sendo composta por diferentes monômeros. Diferentemente da constituição da celulose, a hemicelulose pode ser formada pela condensação em variadas proporções de hexoses como: β -D-glucose, β -D-manose e a α -D-galactose e pentoses, como: β -D-xilose, α -L-arabinose além de ácidos hexurônicos como: galactourônico, ácido glucourônico e ácido metilglucourônico e deoxiexoses, sendo que o xilano é o constituinte mais frequente na cadeia polimérica (MESA-PÉREZ, 2004; RESENDE, 2003, SANTIAGO, 2013). Na Figura 5 é apresentado algumas moléculas que compõem a hemicelulose.

A degradação térmica da hemicelulose ocorre em temperaturas mais baixas, em comparação à celulose, 398 a 523 K (CHEN *et al.*, 2013). O furfural é um dos produtos da decomposição da hemicelulose. Trata-se de um aldeído heterocíclico, instável e capaz de reagir em meio ácidos com os componentes do bio-óleo, produzindo substâncias poliméricas viscosas e insolúveis em água (MESA-PÉREZ, 2004).

Figura 5 – Componentes da hemicelulose.

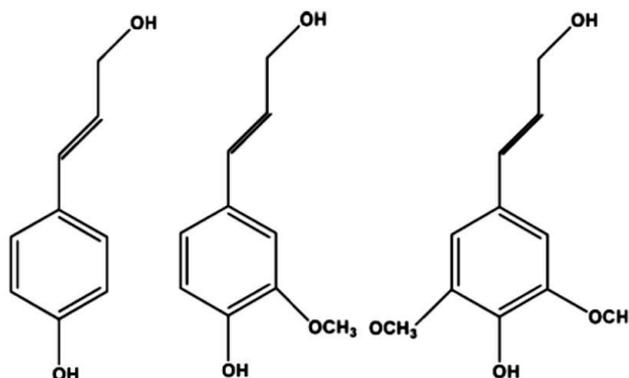


Fonte: (MORAIS *et al.*, 2005)

2.2.3. Lignina

Geralmente, a lignina é o terceiro componente mais abundante com cerca de 16 a 25% da composição mássica total da biomassa. Está presente nos tecidos vegetais e atua na cimentação dos tecidos, dando-lhes rigidez estrutural e resistência mecânica (RIBEIRO, 2016).

A lignina é um polímero amorfo, heterogêneo e polifenólica com anel aromático, o que confere natureza química diferente da celulose e da hemicelulose (RIBEIRO, 2016). É derivada de unidades fenilpropanóides que têm sua origem na polimerização desidrogenativa do álcool coniferílico (FERREIRA, 2010; SANTOS, 2011). Dessa forma, é composta por três unidades monoméricas diferentes, sendo elas: álcool cumárico, álcool coniferílico e álcool sinapólico. A Figura 6 ilustra essas unidades monoméricas geralmente encontradas na lignina.

Figura 6 – Unidades formadoras da lignina.

Fonte: (MOHAN *et al.*, 2006)

A lignina é componente extremamente complexo e de difícil caracterização. Não há uma unidade repetitiva definida, já que, o fenil-propano, base estrutural da lignina, pode estar ligado, principalmente, a um número variável de grupos hidroxílicos e metoxílicos, sendo este último, o grupo funcional mais característico da lignina (RIBEIRO, 2016).

A degradação térmica da lignina ocorre na faixa de 553 a 723 K. O produto desta decomposição é chamado de ácido pirolenhoso e é composto por componentes aquosos, dentre eles: metanol, ácido acético, acetona e água; e ainda, produtos gasosos como metano, etano e monóxido de carbono (MOHAN *et al.*, 2006).

2.2.4. Extrativos

Os extrativos são produzidos por modificações sofridas pelo processo fisiológico do vegetal nos carboidratos e podem desempenhar diferentes funções (KLOCK, 2005). São compostos que podem ser extraíveis em água ou em solventes polares (álcoois) ou apolares (tolueno, hexano) ou a vapor (RIBEIRO, 2016; ALMEIDA, 2008). Exemplos de extrativos incluem gorduras, ceras, alcaloides, gomas, resinas, terpenos, glicosídeos, saponinas e óleos essenciais. Esses compostos são, geralmente, responsáveis por determinadas características da como cor, cheiro e resistência natural ao apodrecimento. A porcentagem e a composição dos extrativos não é uniforme nas biomassas, variando de acordo com fatores como espécie, idade, região de procedência e outros (RIBEIRO, 2016).

2.2.5. Cinzas

Os vegetais apresentam em sua composição constituintes minerais que são compostos inorgânicos retirados do solo e são essenciais ao crescimento das plantas. Os principais cátions constituintes são potássio e cálcio, representando até 50% nas cinzas (KLOCK *et al.*, 2005). Além destes, são encontrados em menores quantidades: magnésio, manganês, sódio e ainda fósforo. Os ânions mais comumente encontrados são os carbonatos, fosfatos, silicatos e sulfatos (RIBEIRO, 2016). A Tabela 2 apresenta a composição mineral típica da biomassa vegetal.

Tabela 2 – Composição mineral típica de biomassa vegetal.

Elemento	%
Potássio	0,1
Sódio	0,015
Fósforo	0,02
Cálcio	0,2
Magnésio	0,04

Fonte: Adaptado de Mohan *et al.*, (2006).

Após o processo de pirólise, geralmente, obtém-se as cinzas com estes componentes. Elas são indesejáveis, pois em grande concentração podem diminuir o poder calorífico e ocasionar perdas energéticas nos processos industriais. Além disso, estes minerais em contato com superfícies metálicas favorecem a corrosão e diminui a vida útil dos equipamentos (BARCELOS, 2016).

2.3. ROTAS DE CONVERSÃO DA BIOMASSA

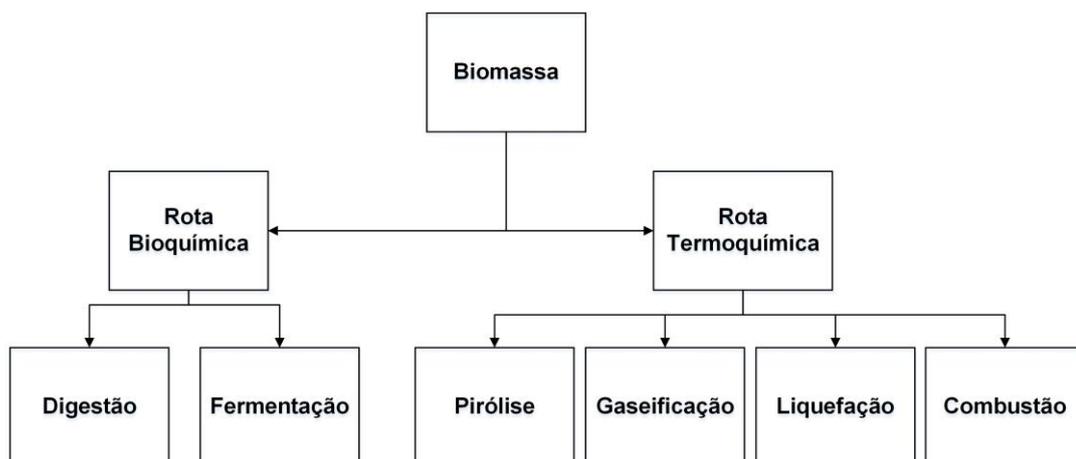
A energia renovável tornou-se cada vez mais importante tendo em vista às limitações dos fósseis combustíveis. Além disso, as evidências de mudanças climáticas relacionada ao uso desses combustíveis pela emissão de gases do efeito estufa evidencia a necessidade da diversificação de outras fontes de energia (HUANG *et al.*, 2013) Nesse sentido, formas alternativas para obtenção de energia por meio dos resíduos agrícolas e os industriais mostram-se como uma alternativa promissora do ponto de vista ambiental, relacionada a liberação de CO₂ e no aspecto econômico devido as abundantes fontes de matéria prima (MANDOTRA, 2014). Segundo Pacioni (2013), o Brasil possui aspectos favoráveis para uso da

biomassa, como extensas áreas cultiváveis, produção agrícola e condições climáticas adequadas.

Diferentemente de gases e líquidos, a biomassa não pode ser, facilmente, manipulada, armazenada ou transportada. Essa situação, somada a baixa densidade energética da biomassa, desperta uma grande motivação para converter a biomassa sólida em combustíveis líquidos e gasosos. De forma que, esses produtos apresentam maior densidade energética e podem ser manipulados e armazenados de forma relativamente mais fácil (BASU, 2010).

A conversão da biomassa pode ser realizada por meio de duas grandes rotas: Bioquímica e Termoquímica, conforme apresentado na Figura 7.

Figura 7 – Rotas de conversão da biomassa.



Fonte: Adaptado de (BASU, 2010).

2.3.1. Rotas Bioquímicas

Nesta rota, as moléculas da biomassa são decompostas em moléculas menores em processos bioquímicos por bactérias ou enzimas. Esta rota é mais lenta em comparação as rotas da conversão termoquímica, no entanto, não é necessária muita energia externa para promover a conversão (BASU, 2010).

A digestão anaeróbica gera o metano e o dióxido de carbono, como principais produtos além do resíduo sólido. A digestão aeróbica, é uma decomposição que ocorre na presença de oxigênio, e produz dióxido de carbono, calor e um resíduo sólido.

Na fermentação, parte da biomassa é convertida em açúcares usando ácidos ou enzimas. O açúcar é então convertido em etanol ou outros produtos químicos com a ajuda da levedura. A lignina não é convertida e é deixada para combustão ou para outra conversão termoquímica.

2.3.2. Rotas Termoquímicas

As principais rotas de conversão termoquímica são: combustão, gaseificação, liquefação e pirólise. Segundo Bórel (2018), as propriedades físicas e químicas da biomassa determinam a escolha da rota mais adequada para conversão do material. Nesse sentido, o teor de umidade é o parâmetro determinante na seleção da rota conversional (MCKENDRY, 2002). A Tabela 3 compara as características básicas das rotas termoquímicas de conversão.

Tabela 3 - Características das rotas termoquímicas de conversão.

Processo	Temperatura (°C)	Pressão (Mpa)	Catalisador	Secagem
Liquefação	250-330	5-20	Essencial	Não requerido
Pirólise	300-600	0,1-0,5	Não requerido	Necessário
Combustão	700-1400	≥0,1	Não requerido	Não requerido
Gaseificação	500-1300	≥0,1	Não requerido	Necessário

Fonte: BASU (2010).

2.3.2.1. Combustão

O processo de combustão trata-se de uma reação exotérmica de oxidação que libera energia na forma de calor e luz, na qual, geralmente, o oxigênio é o agente oxidante mais utilizado. Na combustão completa, os componentes elementares presentes na biomassa, carbono e hidrogênio, são oxidados, principalmente, em dois componentes: dióxido de carbono e água (PACIONI, 2013).

Em consequência das emissões de gases e a consequente poluição, essa técnica torna-se ambientalmente inviável para conversão de biomassa (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004). Os gases quentes da combustão podem ser utilizados para aquecimento de caldeiras e geração de eletricidade (LOO e KOPPEJAN, 2008).

2.3.2.2. Gaseificação

A gaseificação pode ser definida como degradação térmica da biomassa na presença de um agente oxidante fornecido externamente para formação de uma mistura de gases. Os agentes oxidantes empregados na gaseificação são: ar, oxigênio, vapor ou CO₂. A mistura gasosa produzida contém principalmente CO, CO₂, H₂O, H₂, CH₄ e outros hidrocarbonetos (LOO e KOPPEJAN, 2008)

A gaseificação da biomassa também remove o oxigênio do combustível e aumenta sua densidade energética. O oxigênio é removido da biomassa por reações de desidratação ou descarboxilação. Um benefício positivo do produto de gaseificação é que ele emite menos gases do efeito estufa quando comparado com a combustão (BASU, 2010).



A composição dos produtos da gaseificação depende de fatores como: composição da biomassa, teor de água, temperatura de reação e extensão da oxidação dos produtos da pirólise (MACHADO, 2013). Nessa técnica é obtido um gás combustível, que além de ser utilizado em caldeiras, também pode ser utilizado em turbinas e motores para produção de energia, ou ainda, diretamente, para obtenção de produtos químicos, transporte de combustíveis e hidrogênio (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004).

2.3.2.3. Liquefação

O processo de liquefação consiste na conversão termoquímica da biomassa em produtos líquidos através altas pressões e temperaturas moderadas, com a utilização de solventes no processo. Esse processo é conduzido sob uma atmosfera de alta pressão parcial de hidrogênio ou ainda um ambiente redutor com monóxido de carbono. Normalmente, é utilizada água como solvente, ou ainda solventes orgânicos, como fenóis, álcoois, óleo creosoto e etileno glicol (LOO e KOPPEJAN, 2008; SANTOS, 2013).

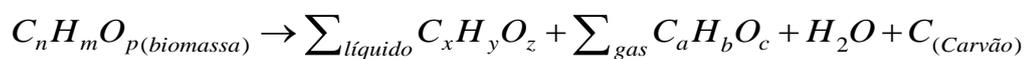
O produto da liquefação, o bio-óleo, apresenta menor teor de oxigênio e maior viscosidade em comparação ao bio-óleo pirolítico (MARSHALL, 2013), entretanto, o processo de liquefação é complexo e possui maior custo de implantação tendo em vista as condições operacionais desta rota (FERREIRA, 2014).

2.4. PIRÓLISE

A pirólise pode ser definida como a decomposição termoquímica da biomassa da matéria orgânica na ausência de agentes oxidantes para produzir produtos: líquido (bio-óleo), sólido (carvão) e gás não condensável. Esse processo é capaz de gerar valor comercial agregado na forma produtos químicos, petroquímicos e combustíveis (MARSHALL, 2013).

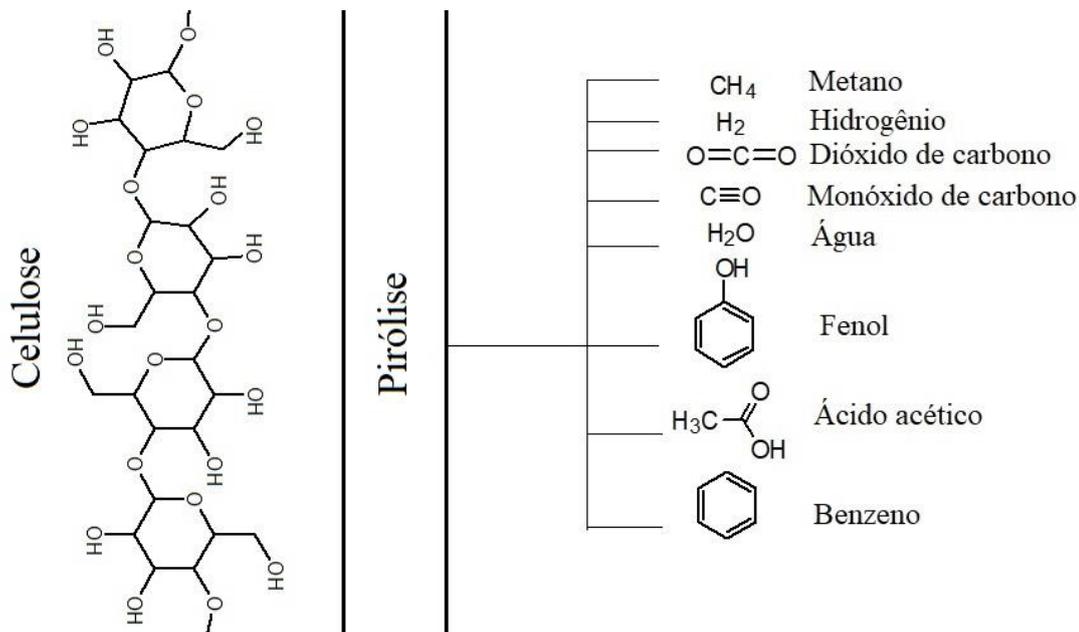
Essa transformação termoquímica ocorre pelo aquecimento da biomassa até temperaturas máximas, conhecidas como temperatura de pirólise, que variam de 400 a 1000 °C (SANTOS, 2013). O líquido obtido neste processo é o produto de maior interesse na pirólise.

Durante a pirólise, as moléculas maiores e mais complexas, que formam a biomassa, quebram-se em moléculas relativamente menores e mais simples. Por exemplo, uma das moléculas presente na estrutura da biomassa é a celulose, a qual pode ser convertida em outras menores, conforme apresentado no esquema da Figura 8. Nesse processo, moléculas de monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, fenóis, ácido acético e benzeno podem ser produzidos. O processo de pirólise pode ser representado genericamente pela reação:



A reação mostra que a conversão por meio da pirólise gera um produto líquido que pode apresentar carbono, hidrogênio e oxigênio. Além disso, gerar um produto gasoso, água e carvão.

Figura 8 - Decomposição da celulose em moléculas menores durante a pirólise.

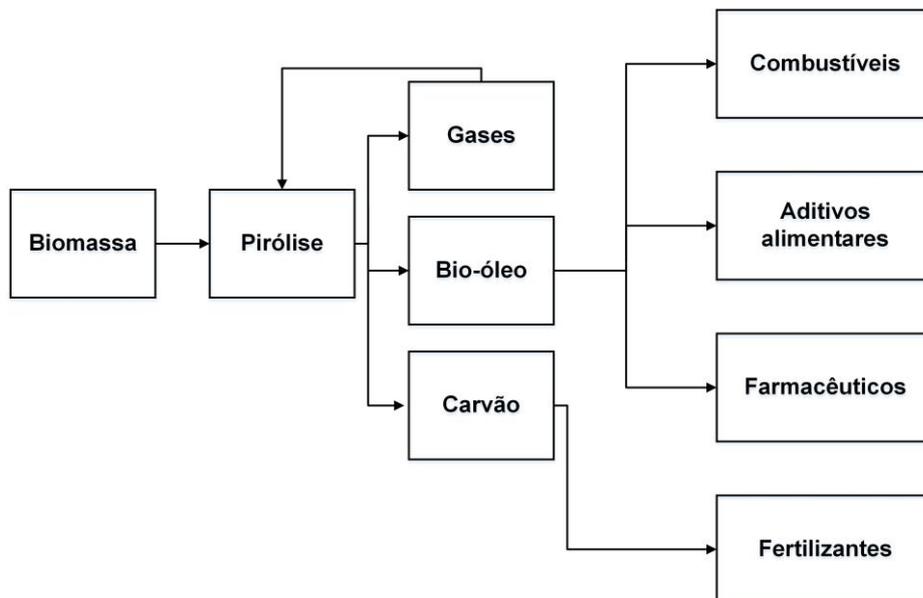


Fonte: Adaptado de (BASU, 2010).

2.4.1. Produtos da pirólise

Os produtos são classificados em três tipos principais: gás, líquido e sólido. O fluxograma da Figura 9 mostra o processo de pirólise e seus potenciais produtos.

Figura 9 - Potenciais aplicações para os produtos da pirólise.



Fonte: MARSHALL, 2013.

A decomposição primária da biomassa produz gases condensáveis (vapor) e gases não condensáveis. Os vapores são formados por moléculas mais pesadas que são condensadas com resfriamento e inseridas no líquido pirolítico (BASU, 2010). Os gases não condensáveis são formados por uma mistura de moléculas de baixa massa molecular como dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, etano e etileno (LI e KAN, 2014).

O produto líquido da pirólise é denominado bio-óleo. Trata-se de uma mistura homogênea complexa de coloração marrom escuro. Nesse fluido encontra-se centenas de compostos orgânicos polares e cerca de 20 a 25% de água. Grande parte dos compostos orgânicos formados apresentam parte de produtos oxigenados e consiste principalmente em compostos fenólicos homólogos (BASU, 2010).

O bio-óleo apresenta potencial energético para ser usados em diversas finalidades como motores, fornos, caldeiras e turbinas em substituição aos combustíveis fósseis. Além disso, pode ser armazenado e transportado mais facilmente em relação a biomassa. Essas características tornam o produto líquido da pirólise mais atraente do que a biomassa (PÜTÜN, 2002).

Alguns produtos químicos presentes no bio-óleo são mais atraentes, do ponto de vista econômico em comparação com produtos combustíveis e energéticos. Dessa forma, extrair esses compostos mais valiosos do bio-óleo e em seguida, utilizar o bio-óleo remanescente como combustível é uma estratégia viável. Esse material residual do bio-óleo pode ser melhorado, fracionado e aplicado nos combustíveis convencionais. Na Tabela 4 são apresentados os potenciais produtos e destinação dos compostos do bio-óleo.

Tabela 4 – Produtos potenciais do bio-óleo e sua aplicação.

Produto	Ácido acético	Açúcares	Hidrogênio	Levoglucosan	Guaiacol
Aplicação	Farmacêuticas	Adesivos e Resinas	Pesticidas	Preservativos	Farmacêutica e Desinfetante

Fonte: Adaptado de (MARSHALL, 2013).

O produto sólido da pirólise é denominado bio-carvão ou simplesmente carvão. Esse produto é composto aproximadamente por 85% de oxigênio, hidrogênio e compostos inorgânicos. Além disso, apresenta poder calorífico superior ao da

biomassa e é caracterizado pela grande área superficial dos poros o que permite emprega-lo em processos de adsorção de contaminantes orgânicos (RODRIGUES *et al.*, 2013) e também no tratamento de água (ALBUQUERQUE JÚNIOR *et al.*, 2008).

2.4.2. Fatores que afetam a pirólise

Alguns fatores integrantes do processo de pirólise afetam as quantidades de produto formado, sua composição e características físicas e químicas.

Taxa de aquecimento: o rápido aquecimento provoca majoritariamente a formação de compostos voláteis. Dessa forma, as substâncias voláteis geram uma alta pressão, fato que favorece a fragmentação do produto sólido, tornando-o mais poroso (ZANZI *et al.*, 1996). Por outro lado, menores taxas de aquecimento apresentam maior rendimento de carvão, já que neste cenário, as reações de carbonização do produto sólido são favorecidas. Isso diminui a concentração de sítios ativos na partícula e conseqüentemente diminui a reatividade do material para gaseificação (BATISTA JÚNIOR, 2017)

Temperatura de pirólise: refere-se a máxima temperatura final. Essa variável é uma das mais importantes na determinação dos rendimentos dos produtos pirolíticos e de suas respectivas composições. Baixas temperaturas podem gerar maiores quantidades de carvão, ao passo que em temperaturas mais elevadas a quantidade de carvão gerado é menor. Além disso, a produção de gases não condensáveis também aumenta em altas temperaturas de pirólise (BASU, 2010).

Tamanho da partícula: a forma, o tamanho e a estrutura da partícula exercem considerável influência nos produtos pirolíticos. Partículas mais finas oferecem menor resistência para saída dos gases condensáveis que escapam mais facilmente. Esse cenário resulta em maiores quantidades de bio-óleo (BASU, 2010). Partículas de tamanho menores que 2 mm geram maiores rendimentos de bio-óleo quando comparadas as partículas de tamanhos maiores, pois essas podem ser elutriadas do reator devido a maior área de superfície por unidade de massa (MARSHAL, 2013). Além disso, a transferência de calor para partículas pequenas é mais homogênea ao passo que, distribuição de temperatura da superfície para o centro da partícula durante a pirólise é diferente para partículas grandes. A região

central possui uma temperatura menor devido à baixa condutividade térmica da biomassa e assim a devolatilização na parte central é mais lenta (ASADULLAH *et al.*, 2010).

Tempo de residência: o tempo de residência do gás inerte no interior do reator por impactar o rendimento e características dos produtos. Dessa forma, maiores tempos de residência viabilizam reações secundárias de craqueamento fato que pode reduzir o rendimento líquido do processo. Já tempos de residência menores evitam que os compostos primários passem por reações secundárias o que pode favorecer maiores rendimentos de bio-óleo (SANTOS, 2013).

Tipos de reator: diversos formatos e formas de funcionamento de reatores podem ser empregados para o processo de pirólise. De acordo com Ribeiro (2015), os principais reatores empregados são de leito fixo e de leito fluidizado. No entanto, outros arranjos como reator de pirólise a vácuo, rotativo, com uso de micro-ondas e solar também são explorados.

O reator de leito fluidizado apresenta diversas vantagens, como: bom contato fluido-partícula e altas transferências de calor e massa. O sistema opera através da introdução de um fluido pressurizado no interior do reator. O reator de leito fixo também exibe boas características operacionais e apresenta simples construção e operação (SANTOS, 2013).

2.4.3. Tipos de pirólise

O processo de conversão termoquímica de pirólise pode ser classificado em diferentes regimes tais como: pirólise lenta, convencional, pirólise rápida e pirólise flash. Essa categorização é feita com base nas condições operacionais em que a transformação é realizada (BERRUTI, 2013).

A pirólise lenta consiste na quebra térmica de materiais orgânicos na ausência de oxigênio em baixas taxas de aquecimento (0,1-10 °C/s). Nesta configuração, a formação de carvão é favorecida (MARSHALL, 2013).

A pirólise rápida é caracterizada por altas temperaturas de pirólise (400-550 °C) e altas taxas de aquecimento (10-200 °C/s). Nesse cenário, a matéria é decomposta para formar vapores, gases e carvão. A pirólise rápida pode produzir cerca 50 a 85%

de bio-óleo, de 15 a 25% de carvão e aproximadamente de 10 a 20% de gases não condensáveis. Essa composição é função da matéria-prima utilizada e as condições operacionais (BERRUTI, 2013).

A pirólise dita convencional opera com taxas de aquecimento intermediárias entre a faixa da pirólise lenta e da rápida. As temperaturas de pirólise são relativamente similares as pirólises lentas e rápida e pode produzir diversos rendimentos dos produtos sólido, líquido e gasoso. A Tabela 5 mostra as características principais de cada regime de pirólise.

Tabela 5 – Características dos tipos de Pirólise.

		Pirólise Lenta	Pirólise convencional	Pirólise Rápida	Pirólise Flash
Condições Operacionais	Taxa de aquecimento [°C/s]	0,1-10	10-50	10-200	>1000
	Temperatura [°C]	400	400-600	500-650	<650
	Tamanho da partícula [mm]	5-50	<5	<1	<0,2
	Tempo de residência do vapor[s]	450-550	300-1800	0,5-10	<0,5
Produção	Líquido [%]	~30	-	60-75	~80
	Carvão [%]	~35	-	15-25	~15
	Gás [%]	~35	-	15	~5

Fonte: Adaptado de (BERRUTI, 2013)

A Pirólise Flash é o termo utilizado para um processo de degradação térmica com elevadas taxas de aquecimento (> 1000 ° C/s) e tempo de residência do vapor curto para minimizar fissuras secundárias e manter um alto rendimento de líquido. Na Pirólise Flash, o tamanho da partícula deve ser pequeno para minimizar limitações de transferência de calor.

2.5. TÉCNICAS DE ANÁLISE TÉRMICA

Análise térmica consiste no conjunto de técnicas que permitem mensurar mudanças nas propriedades físicas ou químicas de um determinado material. Nesse

estudo a substância é analisada em função do tempo em condições de temperatura controlada. O uso de pequenas amostras, variedade de resultados e a relativa simplicidade operacional são as principais vantagens de se usar técnicas termoanalíticas (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

Na prática, as técnicas termoanalíticas podem ser utilizadas na área de controle de qualidade industrial, no estudo de diferentes matérias, como: polímeros, vidros, cerâmicas, fármacos, compostos inorgânicos, minerais, alimentos e aditivos entre outros. Nesse sentido, a análise térmica é capaz de determinar constantes térmicas, mudanças estruturais, decomposição térmica e mudanças de fases. Os métodos utilizados variam em função das propriedades medidas e dos programas de temperaturas aplicados (SKOOG *et al.*, 2002; ALVARENGA, 2013).

A técnica de análise termogravimétrica é largamente empregada na determinação de parâmetros cinéticos da pirólise, como energia de ativação, constantes de reação e o fator pré-exponencial. (CARVALHO, 2016).

2.5.1. Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica termoanalítica que avalia a variação da massa em função da temperatura e/ou tempo utilizando uma termobalança. As termobalanças são instrumentos que realizam a pesagem contínua da amostra em função da temperatura. As curvas de variação de massa em função da temperatura permitem conhecer a estabilidade térmica do material, composição e estabilidade dos compostos intermediários e a ainda a composição do resíduo (IONASHIRO, 2005).

De um modo geral, a diminuição da razão de aquecimento causa uma diminuição nas temperaturas aparentes das reações de decomposição. Destaca-se também que menores taxas de aquecimento provocam a diminuição na temperatura na qual a reação se completa. Além disso, as reações lentas e irreversíveis são as mais afetadas pela razão de aquecimento em comparação as reações rápidas e irreversíveis (IONASHIRO, 2005).

A fim de melhorar a resolução das curvas de decomposição térmica de materiais com natureza complexa, surgiu a técnica quase estático, através da qual nas vizinhanças, a transição causa a interrupção do aquecimento linear,

prossequindo o aquecimento a temperatura constante. Através deste método, conseguiram obter as curvas de perda de massa com inflexões mais expressivas que as obtidas em condições dinâmicas contínuas, as quais permitem inferências mais exatas sobre as temperaturas finais das reações de decomposição (MIRANDA, 2009).

Durante a análise TG, substâncias gasosas podem se desprender da amostra. Nesse caso, a dissociação da amostra inicia-se quando a pressão de dissociação no interior do material se iguala à pressão parcial do gás na sua vizinhança imediata. Dessa forma, se a pressão do gás na vizinhança aumentar, a velocidade da decomposição sofrerá um decréscimo. Portanto o efeito da atmosfera pode causar variações na curva TG de acordo com tipo de reação e com a natureza dos produtos de decomposição

Curvas TG, são obtidas em atmosfera dinâmica com a aplicação de um gás inerte, o qual é utilizado para remover os produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica. Porém, se o gás de purga for o mesmo que o desprendido na reação, somente as reações reversíveis são afetadas, ao passo que nenhum efeito será observado em reações irreversíveis (SANTOS, 2011).

2.5.2. Termogravimetria derivada (DTG)

Na técnica de termogravimetria derivada (DTG), tem-se a variação da massa em relação ao tempo (dm/dt), a qual é registrada em função da temperatura ou tempo. De forma que as curvas que correspondem à derivada primeira da curva TG e os degraus da TG são substituídos por picos que delimitam regiões proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra.

Segundo Ionashiro (2005), a DTG pode ser aplicada em diferentes áreas de estudos como:

- 1- Decomposição térmica de substâncias orgânicas, inorgânicas e também de diferentes tipos de materiais como: minerais, minérios, carvão, petróleo, madeira, polímeros, alimentos, materiais explosivos etc.
- 2- Corrosão de metais em atmosferas controladas, em faixas muito amplas de temperatura.
- 3- Velocidade de destilação e evaporação de líquidos, e de sublimação de sólidos.

A análise por meio da termogravimetria derivada apresenta vantagens como exatidão nas temperaturas correspondentes ao início e ao instante em que a velocidade de reação é máxima, no ponto de inflexão. Os picos agudos permitem distinguir sucessões de reações, que muitas vezes, não podem ser claramente distinguidas nas curvas TG. Por fim, as áreas sob os picos indicam exatamente a relação de perda de massa e podem ser utilizadas em determinações quantitativas (ALVARENGA, 2013).

2.6. CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA

O estudo das velocidades das reações químicas é chamado de cinética química (ATKINS e JONES, 2014). O estudo da cinética da pirólise fornece informações para o dimensionamento do reator de pirólise e também pode explicar como diferentes processos afetam os produtos e sua composição (STEFANIDIS *et al.*, 2014).

A cinética da pirólise pode ser realizada por uma técnica termoanalítica denominada análise termogravimétrica (TG). Sendo essa uma maneira simples e fácil para investigar a degradação térmica da biomassa. A cinética da decomposição da pirólise é determinada usando o mecanismo global de primeira ordem ou por meio de reações mais complexas de decomposição dos três principais constituintes através de reações paralelas ou competitivas (YEO *et al.*, 2019).

Nesse sentido, o modelo cinético fornece parâmetros importantes como a energia de ativação (E_a), que expressa o limiar de energia necessário a ser alcançado para que as moléculas possam reagir e o fator pré-exponencial (k_0) que fisicamente representa a frequência com que todas as colisões moleculares ocorrem, independentemente do nível de energia (ALVARENGA, 2013).

O processo de pirólise é bastante complexo e formado por reações paralelas primárias e secundárias, assim como por reações competitivas. Dessa forma, é difícil precisar um mecanismo reacional para esse fenômeno (LIRA *et al.*, 2010). Os principais modelos disponíveis na literatura como o Modelo de Reação Global e o Modelo de Reações Paralelas Independentes (RPI) são úteis para aplicações práticas de engenharia (GRØNLI *et al.*, 2002; SANTOS, 2011).

2.6.1. Modelo de Reação Global

Uma representação simplificada da decomposição primária é baseada em reações com um componente ou em apenas um estágio. Nessa abordagem, uma curva é ajustada por apenas um pico na parte central da curva DTG. Esse modelo não é capaz de reproduzir em detalhes a curva DTG, pois tem apenas uma curva e considera que a biomassa se degrada como um todo com apenas uma velocidade de reação (FREITAS *et al.*, 2016).

A energia de ativação global pode ser calculada através da linearização da equação da taxa de reação ou por meio de ajuste não linear para determinação dos parâmetros cinéticos. Apesar de não capturar todas as características da pirólise da biomassa, este modelo tem sido muito empregado para estimar a energia de ativação total do processo (FREITAS *et al.*, 2016).

2.6.2. Modelo de Reações Paralelas Independentes (RPI)

O modelo de reações paralelas e independentes trata-se de uma forma prática de descrever matematicamente a devolatilização da biomassa, considerando a curva da DTG. Nessa abordagem, os pseudo-componentes são degradados individualmente, permitindo uma decomposição eventualmente simultânea. Dessa forma, a curva DTG é calculada considerando as taxas individuais de cada componente na reação e as suas respectivas frações mássicas (SANTOS, 2011), ou seja, a taxa total da reação consiste na combinação linear das taxas das reações parciais de cada um dos principais componentes (XAVIER, 2016).

A vantagem do modelo de reações paralelas independentes consiste em estimar os parâmetros cinéticos para decomposição dos principais componentes que constituem a biomassa. Além disso, os parâmetros determinados por esse modelo exibem valores consistentes e com baixo erro em relação aos dados reportados na literatura (MIRANDA, 2011).

2.7. PROCESSO CATALÍTICO DA PIRÓLISE

O emprego de aditivos, como sais inorgânicos, no processo pirólise de biomassa pode ser relevante para melhoramento do bio-óleo e por apresentar efeitos catalíticos (SANTANA JÚNIOR, 2013).

A utilização de aditivos pode aumentar o rendimento do bio-óleo, assim como melhorar sua composição em relação aos componentes de interesse e ainda melhorar a estabilidade química e física e sua miscibilidade com combustíveis fósseis (CARVALHO, 2016).

Wan *et al.* (2009) estudaram a pirólise de palha de milho e madeira de álamo com cloreto de magnésio ($MgCl_2$). Nesse cenário, encontraram alta seletividade catalítica para produção de furfural. Esse composto é bastante empregado no refino de óleos, como solvente, ou ainda como herbicida e fungicida.

Cardoso e Ataíde (2014) relataram que a presença de cloreto de magnésio (10%) na pirólise de resíduo de tabaco elevou os teores de ácido acético e furfural. Li *et al.* (2016) apresentaram em seu trabalho que a adição de $MgCl_2$ em concentração mássica de 8% favoreceu a produção de furfural e ácido acético, assim como melhorou a qualidade do carvão com crescimento dos poros e grande área superficial específica.

A adição de sais altera significativamente os mecanismos de reação da pirólise. A celulose pura ocorre predominantemente pela despolimerização para libertar anidro-açúcares. Já a pirólise da celulose na presença de $MgCl_2$ promove de forma predominante reações de reticulação, que ocorrem provavelmente devido ao enfraquecimento das ligações de hidrogênio (LIU *et al.*, 2015).

3. MATERIAL E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados os métodos de caracterização físico-química do bagaço de malte. É descrito ainda o método empregado para realização da análise termogravimétrica por meio de métodos de dinâmicos. Além disso, desenvolve-se modelos cinéticos para representar a devolatilização da biomassa e estimar os parâmetros cinéticos presentes nessa transformação. Evidencia-se, ainda, o planejamento experimental utilizado para investigar a pirólise em leito fixo e as técnicas empregadas na caracterização dos produtos gerados.

3.1. CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

As características físicas e químicas são fatores determinantes na quantidade e qualidade dos produtos obtidos por meio de transformações termoquímicas como na pirólise (VASSILEV *et al.*, 2010). Neste trabalho foi avaliada as propriedades físicas e químicas do bagaço de malte, resíduo da indústria cervejeira.

3.1.1. Distribuição granulométrica

As partículas do bagaço de malte foram analisadas quanto ao tamanho por meio de peneiramento por agitação mecânica. Essa técnica é usualmente empregada na caracterização de medidas de diâmetro que variam na faixa de 20 a 100.000 μm . Para isso, as peneiras, previamente limpas, foram pesadas e empilhadas em ordem crescente de abertura da malha, sendo o fundo a base da pilha. Em seguida, esse conjunto foi colocado em um agitador eletromagnético.

O bagaço de malte, previamente seco e quarteado foi colocado na peneira superior do conjunto. Feito isso, o equipamento foi ligado durante dez minutos, fazendo com que a massa fique retida de acordo com tamanho e a abertura de cada peneira. A representação do tamanho da partícula é feita com base na fração mássica retida em cada intervalo de tamanho (CREMASCO, 2014).

Os modelos estatísticos, apresentados na Tabela 6, relacionam a quantidade de material com o tamanho em uma população de partículas. Sendo X_i a fração em

massa de partículas menores que D , D_i a dimensão característica e k , m , n , D' , d_{50} e σ os parâmetros de cada modelo.

Tabela 6 – Modelos estatísticos de Distribuição Granulométrica.

Nome	Modelo	Equação
Gates-Gaudin-Shaumann (GGG)	$X_i = \left(\frac{D_i}{k}\right)^m$	(1)
Rosin-Rammler-Bennet (RRB)	$X_i = 1 - e^{-\left(\frac{-D_i}{D'}\right)^n}$	(2)
Sigmoide	$X_i = \left[1 + \left(\frac{D_{50}}{D_i}\right)^m\right]^{-1}$	(3)
Log-normal	$X_i = \frac{1}{2}[1 + \text{erf}(Z_i)]$ $Z_i = \frac{\ln(D_i/d_{50})}{\sqrt{2}(\ln \sigma)}$; $\sigma = \frac{D_{84,1}}{D_{50}} = \frac{D_{50}}{D_{15,9}}$	(4)

A distribuição de frequência do tamanho permite expressar o diâmetro médio das partículas – Equação 5.

$$d_{p_s} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i}{D_i}\right)} \quad (5)$$

3.1.2. Densidade aparente

A determinação da densidade aparente foi realizada por meio da picnometria líquida. Nesta técnica empregou-se o éter de petróleo como fluido para picnometria ($\rho = 645 \text{ kg/cm}^3$). Inicialmente, mediu-se a massa do picnômetro vazio. Posteriormente, adicionou-se água deionizada ao interior da vidraria até atingir o menisco, para assim determinar o volume do picnômetro. Em seguida, retirou-se a água e o picnômetro foi seco. Assim, adicionou-se uma pequena quantidade de biomassa, previamente pesada, ao interior do picnômetro. O éter de petróleo foi adicionado até aproximadamente metade do volume e o conteúdo foi

homogeneizado para retirar bolhas de ar. Por fim, completou-se o volume com éter de petróleo e mediu-se a massa do conjunto.

A massa de éter adicionada foi calculada por diferença entre a massa do picnômetro com éter e a biomassa e a massa do picnômetro apenas com a biomassa. Determinada a massa de éter, calculou-se o volume de éter adicionado utilizando a sua densidade. Dessa forma, determinou-se a densidade aparente do bagaço de malte com uso da equação 6.

$$\rho_{ap} = \frac{m_p}{V_p - V_e} \quad (6)$$

sendo m_p a massa de partículas, V_p o volume do picnômetro e V_e o volume de éter de petróleo adicionado.

3.1.3. Densidade bulk

A densidade *bulk* do bagaço de malte foi determinada em triplicata. Para isso, a biomassa foi colocada em uma proveta de volume conhecido. Em seguida, o conjunto foi impelido sobre uma superfície rígida até não houve mais alteração do volume, considerando assim, que o material foi compactado (CREMASCO, 2014).

3.1.4. Densidade real

A técnica de picnometria a gás é utilizada para determinar o volume verdadeiro de uma partícula, por meio da variação da pressão em uma câmara de gás com volume conhecido. O gás mais empregado para este fim é o hélio devido a inércia do gás, ao tamanho pequeno do átomo e consecutiva capacidade de penetração do gás.

O picnômetro determina o volume ocupado pela biomassa através da mudança de pressão no gás. Uma vez conhecido o volume real das partículas, com massa previamente determinada determinou-se a densidade real sendo a razão entre a massa adicionada e o volume real aferido pela picnometria a gás.

3.1.5. Análise Elementar

A análise elementar busca determinar o conteúdo em massa dos elementos carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S) presentes no bagaço de malte expresso em porcentagem. Utilizou-se um equipamento CHNS/O 2400 da Perkin Elmer, do laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia para realização da Análise Elementar. O teor de oxigênio foi determinado pela diferença percentual das massas dos elementos e do teor de cinzas, de acordo com a Equação 7:

$$\%O = 100 - (\%C + \%H + \%N + \%S + \%TC) \quad (7)$$

sendo %TC o teor de cinzas obtido por meio da análise imediata da biomassa.

3.1.6. Análise Imediata

A determinação do teor de umidade, teor de voláteis, teor de cinzas e carbono fixo é denominado análise imediata. Essas caracterizações foram realizadas em triplicata. A quantificação desses teores foi executada de acordo com as normas recomendadas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) pela normativa NBR 8112/86.

3.1.6.1. Teor de umidade

Aproximadamente dois gramas de bagaço de malte foram colocados em um recipiente inerte e levados a uma estufa de convecção natural, previamente aquecida a 105°C. O conjunto permaneceu na estufa por cerca de três horas e em seguida retirada e acondicionada em dessecador para arrefecimento. Assim, repetiu-se esse procedimento até que a massa ficasse constante.

O teor de umidade do material foi realizado em triplicata e determinado em base seca conforme a Equação 8.

$$\%TeorUmidade = \frac{m_i - m_\infty}{m_\infty} \times 100 \quad (8)$$

3.1.6.2. Teor de Voláteis

O teor de voláteis foi determinado conforme a proposta da norma ASTM E872-82. Pesou-se, cerca de 1,0 g de amostra previamente seca. Em seguida, o material

foi acondicionado em um forno mufla a uma temperatura de 950 ± 25 °C durante sete minutos. Após o arrefecimento da amostra o material foi novamente pesado. O teor de voláteis foi determinado de acordo com a Equação 9.

$$\%TeorVoláteis = \frac{m_i - m_{\infty}}{m_i} \times 100 \quad (9)$$

3.1.6.3. Teor de Cinzas

Para determinação do teor de cinzas, aproximadamente um grama de amostra, sem umidade e voláteis, foi colocado em um cadinho e levado ao interior de uma mufla. Sua temperatura elevada para 710°C, e nessa condição durante 4 horas. Ao final, no interior do cadinho restam somente as cinzas. O teor de cinzas é expresso em base seca e calculado pela razão entre a massa da amostra após o experimento e a massa inicial.

3.1.6.4. Carbono Fixo

O teor de carbono fixo (%Carbono) foi obtido por diferença, como apresentado na Equação 10.

$$\%Carbono = 100 - \%Voláteis - \%Cinzas \quad (10)$$

3.1.7. Poder Calorífico

O Poder Calorífico da biomassa foi estimado por meio da correlação encontrada no trabalho de (GAUR e REED, 1995). A correlação (Equação 11) empregada utiliza os dados da análise elementar para a predição do poder calorífico.

$$PC[MJ / kg] = 0,3491 \cdot (\%C) + 1,1783 \cdot (\%H) + 0,1005 \cdot (\%S) - 0,1034 \cdot (\%O) - 0,0151 \cdot (\%N) - 0,0211 \cdot (\%TC) \quad (11)$$

3.1.8. Composição Lignocelulósica

A determinação de extrativos e dos principais compostos lignocelulósicos presentes no bagaço de malte foram quantificados de acordo com a metodologia apresentada a seguir e descrita por MORAIS *et al.* (2011).

3.1.8.1. Extrativos

Preparou-se um sistema de extração composto por balão volumétrico, extrator Soxhlet e condensador. No interior do extrator, colocou-se um cartucho para extração com cerca de 4 gramas de biomassa, previamente seca.

Adicionou-se 150 mL de uma mistura solvente tolueno:etanol 2:1 (v/v). Em seguida, o conjunto balão-extrator foi colocado em uma manta aquecedora por um período de quatro horas de extração e ajustou-se o aquecimento para 6 refluxos por hora.

Determinada as quatro horas de extração, o balão com a mistura de solventes e extrativos foram removidos do sistema, e o solvente recuperado até que o volume final no interior do balão fique fosse aproximadamente 20 mL.

O material remanescente no cartucho foi transferido para um recipiente de pesagem, previamente limpo, seco e com a massa determinada. A transferência foi realizada utilizando-se pequenos volumes da mistura de solventes fresca para que evitar perdas, e manuseando o recipiente com pinças, para evitar interferências com o operador.

O recipiente foi levado para estufa a 105 °C por aproximadamente uma hora. Em seguida, o material foi acondicionado em um dessecador, por meia hora, para aguardar seu arrefecimento. Ao final deste tempo, pesou-se a massa final e o teor de extrativos foi determinado conforme mostrado na Equação 12.

$$\% \text{ Extrativos} = \frac{m_e - m_{rs}}{m_i} \times 100 \quad (12)$$

em que m_e é a massa de extrativos, m_{rs} massa do resíduo de solvente e m_i a massa da amostra seca.

3.1.8.2. Teor de Lignina

A determinação da lignina foi realizada pelo método Klason. Pesou-se, aproximadamente, um grama de biomassa sem umidade e extrativos. Em seguida, colocou-se em um almofariz com 17,0 mL de solução de ácido sulfúrico 72% (m/m), resfriado em geladeira antes do uso.

Terminado o período de 15 minutos de agitação com o pistilo, até não haver mais partículas visíveis não solubilizadas, aguardou-se 24 horas para o início da próxima etapa.

Após a digestão transferiu-se a amostra para um balão de 1000mL e adicionou-se 306 mL de água destilada para diluir o ácido sulfúrico a 4%. Esse conteúdo foi colocado em manta aquecedora em condição de refluxo durante 4 horas, contadas no início da fervura.

Por fim, a solução foi filtrada em funil de vidro sinterizado (Tipo 4) lavando com água até que o pH final fosse aproximadamente 7. O conteúdo foi seco em estufa a 105 °C, resfriado em um dessecador e pesado.

O teor de lignina foi determinado conforme Equação 13:

$$\%Lignina = \frac{m_{\infty}}{m_i} \times 100 \quad (13)$$

3.1.8.3. Teor de Holocelulose

Em um erlenmeyer de 500 mL, foram adicionados 120 mL de água destilada e aproximadamente 3 gramas de biomassa, seca e sem extrativos. Em uma capela de exaustão, o erlenmeyer foi colocado em banho Maria a 70 °C e adicionou-se 1,0 mL de ácido acético glacial e 2,5 gramas de clorito de sódio, nesta ordem, vedando o erlenmeyer para evitar desprendimento dos gases produzidos na reação.

O erlenmeyer foi mantido em banho Maria a 70 °C e sob agitação durante uma hora. Após esse tempo, foram realizadas mais duas novas adições de 1,0 mL de ácido acético e 2,5 gramas de clorito de sódio em intervalos de 1 hora.

Decorridos três horas de reação, a mistura foi resfriada à 10 °C, filtrada em funil de vidro sinterizado n°1, e lavada com água destilada à 5 °C até que o resíduo fibroso apresente coloração esbranquiçada e o pH próximo ao da água de lavagem. Posteriormente, o resíduo fibroso foi seco em estufa a 105 °C até atingir massa constante. O teor de Holocelulose foi calculado de acordo com a Equação 14.

$$\%Holocelulose = \frac{m_{\infty}}{m_i} \times 100 \quad (14)$$

3.1.8.4. Teor de Celulose

Para determinação do teor de celulose, pesou-se cerca de um grama da holocelulose seca e adicionou-a em um almofariz, juntamente com 15 mL de solução de NaOH a 17,5% (m/m). Após dois minutos de contato entre a solução e a holocelulose, o material foi triturado por oito minutos. Findo esse período, 40 mL de água destilada foi adicionado ao almofariz.

Em seguida, filtrou-se a solução em funil de vidro sinterizado n° 1 e o precipitado recolhido foi lavado com água destilada até alcançar pH neutro. O funil é então levado para uma estufa a 105 °C e seco até atingir peso constante. O teor de celulose presente no bagaço de malte foi determinado conforme Equação 15:

$$\%Celulose = \frac{m_{\infty}}{m_i} \times 100 \quad (15)$$

3.1.8.5. Teor de Hemicelulose

O teor de hemicelulose na biomassa seca foi determinado pela diferença entre os teores de holocelulose e celulose, conforme mostrado na Equação 16.

$$\%Hemicelulose = \%Holocelulose - \%Celulose \quad (16)$$

3.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Os experimentos foram realizados em um analisador termogravimétrico TGA DTG (Mettler Toledo TGA/SDTA851). Os testes foram realizados em condições de regime cinético, em atmosfera inerte de N₂ (Grau ECD) com vazão de 50 mL/min. Inicialmente as amostras foram secas a 378 K por 24 horas. As análises foram realizadas em cadinhos de alumina com volume de 70 µL. A massa inicial das amostras foi entre 3 a 5 mg. Foram obtidas curvas dinâmicas para temperaturas de 25 °C a 900 °C, com taxas de aquecimento de 10, 20, 30, 40 e 50°C/min, para o malte puro e na taxa de 40 K/min para malte com 5% e 10% de aditivo. O software utilizado foi o STARe 10.0. Dados do peso e do tempo/temperatura foram registrados, gerando a perda de massa (TG) e a derivada do mesmo (DTG). Para a análise da cinética de devolatilização, foram considerados os dados a partir de 150 °C, excluindo-se os dados relativos à perda de água.

3.3. CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO

A cinética de degradação térmica do bagaço de malte foi investigada por meio de ensaios termogravimétricos dinâmicos. Empregou-se neste trabalho modelos cinéticos reparametrizados de Reação Global (RGR) e o Modelo de Reações Paralelas Independentes (RPIR) disponíveis na literatura utilizando Algoritmo de Evolução Diferencial (SANTOS, 2011).

3.3.1. Modelo de Reação Global Reparametrizado

A conversão do bagaço de malte é definida por (X) conforme mostrado na Equação 17:

$$X = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad (17)$$

em que m_0 é massa inicial, m é a massa analisada no decorrer do tempo e m_∞ é a massa final.

A taxa de conversão para uma única reação pode ser expressa como mostrado na Equação 18:

$$\frac{dX}{dt} = f(x) \cdot k(T) \quad (18)$$

Sendo a função relacionada à conversão de ordem n, conforme Equação 19:

$$f(X) = (1 - X)^n \quad (19)$$

Na taxa de conversão, considerando a constante da taxa expressa pela formulação de Arrhenius, tem-se (Equação 20):

$$k(T) = k_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (20)$$

em que E_a é a energia de ativação e k_0 fator de pré-exponencial, T é a temperatura e R é a constante dos gases ideais.

Santos (2011) demonstrou em seu trabalho que os parâmetros cinéticos podem apresentar uma não linearidade paramétrica, de forma que, o uso de modelo com parâmetros reparametrizados podem ser convenientes aos para estimação dos parâmetros.

Dessa forma, a fim de reparametrizar as constantes cinéticas do modelo global, definiu-se k_{0i}^* na temperatura de referência T^* (273 K) como tem-se a Equação 21:

$$k_0^* = k_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT^*}\right)} \quad (21)$$

Isolando a constante cinética k_0 tem-se a Equação 22.

$$k_0 = \frac{k_0^*}{e^{\left(\frac{-E_a}{RT^*}\right)}} \quad (22)$$

Assim, substituindo a Equação 22 na Equação 20, tem-se a Equação 23:

$$k(T) = k_0^* \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)\right] \quad (23)$$

onde

$$k_0^* = \exp(\varpi) \quad (24)$$

$$\frac{E_a}{R} = \exp(\gamma) \quad (25)$$

$$T' = \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \quad (26)$$

Substituindo, as Equação 24, 25 e 26 na Equação 23, tem-se a Equação 27.

$$k = \exp(\varpi) \cdot \exp\left[-\exp(\gamma)T'\right] \quad (27)$$

Então, substituindo a função de conversão e a constante cinética reparametrizada na taxa de conversão da reação global para devolatilização da biomassa, tem-se a Equação 28:

$$\frac{dX}{dt} = \exp(\varpi) \cdot \exp\left[-\exp(\gamma)T'\right] \cdot (1-X)^n \quad (28)$$

3.3.2. Modelo de Reações Paralelas Independentes

Outra abordagem para a modelagem cinética da devolatilização da biomassa é assumir que o material é composto de três subcomponentes principais: hemicelulose, celulose e lignina. Dessa forma, pode-se escrever a taxa de

conversão de cada subcomponente individualmente i , considerando uma conversão de ordem n , conforme expresso na Equação 29.

$$\frac{dX_i}{dt} = K_i(T) \cdot (1 - X_i)^{n_i} \quad (29)$$

Considerando, novamente, a constante da taxa expressa pela equação de *Arrhenius*, tem-se a constante cinética k_i de cada componente determinado pela Equação 30:

$$k_i(T) = k_{0i} \cdot e^{\left(\frac{-E_{ai}}{RT}\right)} \quad (30)$$

Então, substituindo a constante cinética na taxa na Equação 29, tem-se a taxa de conversão para cada componente i (Equação 31):

$$\frac{dX_i}{dt} = k_{0i} e^{\left(\frac{-E_{ai}}{RT}\right)} \cdot (1 - X_i)^{n_i} \quad (31)$$

em que X_i refere-se a conversão, k_{0i} ao fator pré-exponencial; E_{ai} a energia de ativação aparente e n_i a ordem de reação relativos a cada subcomponente i .

Devido as não linearidades das constantes cinéticas, conforme já relatado, é conveniente avaliar este modelo de forma reparametrizado. Dessa forma, definiu-se k_{0i}^* na temperatura de referência T^* (273 K) como tem-se a Equação 32:

$$k_{0i}^* = k_{0i} \cdot e^{\left(\frac{-E_{ai}}{RT^*}\right)} \quad (32)$$

Isolando k_{0i} na Equação 32 tem-se a Equação 33.

$$k_{0i} = \frac{k_{0i}^*}{e^{\left(\frac{-E_{ai}}{RT^*}\right)}} \quad (33)$$

Assim, substituindo a Equação 33 na Equação 30, tem-se a Equação 34:

$$k_i = k_{0i}^* \cdot \exp\left[\frac{-E_{ai}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)\right] \quad (34)$$

onde,

$$k_{0i}^* = \exp(\varpi_i) \quad (35)$$

$$\frac{E_{a_i}}{R} = \exp(\gamma_i) \quad (36)$$

$$T' = \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \quad (37)$$

Substituindo, as Eq. 35, 36 e 37 na Equação 34, tem-se a Eq. 38.

$$k_i = \exp(\varpi_i) \cdot \exp[-\exp(\gamma_i)T'] \quad (38)$$

Agora, substituindo a constante da taxa de conversão na forma reparametrizada (Equação 38) na Equação da taxa (Equação 29), tem-se:

$$\frac{dX_i}{dt} = \exp(\varpi_i) \exp[-T' \exp(\gamma_i)] (1 - X_i)^{n_i} \quad (39)$$

A taxa total de conversão da reação é expressa pela combinação linear das taxas das reações parciais dos subcomponentes i (Equação 40), considerando a fração mássica de cada um dos três subcomponentes, c_i .

$$\frac{dX}{dt} = -\sum_{i=1}^3 c_i \frac{dX_i}{dt} \quad (40)$$

Dessa forma, a perda de massa pela degradação térmica em função do tempo é expressa pela Equação 41.

$$\frac{dm^{calc}}{dt} = (m_0 - m) \sum_{i=1}^3 c_i \frac{dX_i}{dt} \quad (41)$$

Os parâmetros cinéticos do Modelo Reparametrizado com reações paralelas independentes foram estimados utilizando a Algoritmo de Evolução Diferencial, técnica de otimização evolutiva proposta por Storn e Price (PRICE *et al.*, 1995) para resolver o problema ajuste polinomial de Chebyshev.

A técnica de Evolução Diferencial apresenta estrutura simples, facilidade de utilização e robustez (STORN *et al.*, 2005). Os parâmetros desconhecidos do modelo serão determinados pela avaliação dos dados experimentais, utilizando métodos dos mínimos quadrados não lineares. Assim, as funções objetivo para as

curvas de perda de massa (TG) (Eq. 42) e função objetivo com base em dados DTG (Eq. 43), sendo a Equação 42, a função a ser minimizada.

$$F.O_{TG} = \sum_{j=1}^N \left[m(t)_j^{obs} - m(t)_j^{calc} \right]^2 \quad (42)$$

$$F.O_{DTG} = \sum_{j=1}^N \left[\left(\frac{dm}{dt} \right)_j^{obs} - \left(\frac{dm}{dt} \right)_j^{calc} \right]^2 \quad (43)$$

Os desvios entre a curva observada e as curvas TG e DTG calculados pelo ajuste, no melhor conjunto de parâmetros, serão dadas em porcentagem, conforme mostrado nas Equação 44 e 45 para a TG e para DTG, respectivamente.

$$FIT_{TG} (\%) = 100 \cdot \sqrt{(F.O_{TG} / N / \max(|m_j^{obs}|))} \quad (44)$$

$$FIT_{DTG} (\%) = 100 \cdot \sqrt{(F.O_{DTG} / N / \max(|(dm/dt)_j^{obs}|))} \quad (45)$$

3.4. PIRÓLISE EM LEITO FIXO

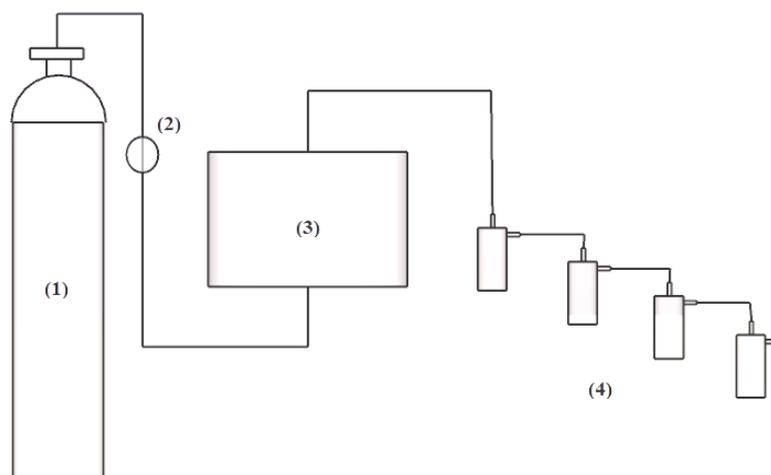
A unidade experimental foi composta por um forno tubular com resistência elétrica embutida e potência máxima de aproximadamente 3.000 W operando em 220 V. A resistência foi acoplada a um controlador de temperatura digital PID marca ANOVA modelo N1200-USB. No interior do forno foi acondicionado o reator tubular de quartzo com 20 cm de comprimento de 3 cm de diâmetro.

O sensor de temperatura conectado ao controlador foi um termopar do tipo K para medição da temperatura do forno ao longo do processo de pirólise. O gás de arraste foi o nitrogênio, que foi alimentado por meio de um cilindro e controlado a vazão através de um rotâmetro. A Figura 10 representa o sistema experimental utilizado para estudo da pirólise.

A proposta experimental foi adicionar bagaço de malte seco juntamente com aditivo (sal de magnésio) $MgCl_2$ nas concentrações mássicas de 0, 5 e 10 % (m/m). Para adicionar o sal à biomassa, preparou-se uma solução com as respectivas quantidades de sal e misturou-se ao bagaço de malte. Em seguida, promoveu-se uma secagem lenta a 40 °C durante 2 horas, seguida de outra secagem a 60 °C por

2 horas e por fim, secagem a 80°C durante 24 horas para remover a água adicionada na etapa de mistura do sal à biomassa.

Figura 10 – Sistema de pirólise: (1) gás inerte N₂, (2) medidor de vazão, (3) forno/reator de leito fixo e (4) sistema de condensação.



Os experimentos de pirólise em leito fixo foram realizados de acordo com planejamento fatorial 3² para verificar o efeito da temperatura de pirólise e da presença de aditivo (MgCl₂) sobre a quantidade de produtos formados na pirólise da biomassa (óleo, finos de carvão, gás e voláteis). Os experimentos foram realizados sob taxa de aquecimento de 40 K/min e vazão de gás inerte de aproximadamente de 500 mL/min. A Tabela 7 apresenta os níveis das variáveis avaliadas e a matriz de planejamento com 9 corridas e 2 réplicas no ponto central é apresentada na Tab. 8.

O sistema foi mantido durante 30 minutos na temperatura de pirólise e em seguida resfriado até 60 °C sob o fluxo de nitrogênio. Os produtos líquidos e sólidos gerados durante a reação serão quantificados por gravimetria e o gás formado calculado pela diferença entre a massa inicial e os produtos sólidos e líquidos.

Tabela 7 – Níveis das variáveis estudadas

Fatores avaliados	-1	0	+1
Temperatura de pirólise (X_1)	450	500	550
Concentração de aditivo (X_2)	0%	5%	10%

Tabela 8 – Matriz de planejamento para os experimentos de pirólise.

Corridas	Temperatura de pirólise [°C]	Concentração de aditivo [%]
	(X ₁)	(X ₂)
1	450 (-1)	0 (-1)
2	500 (0)	0 (-1)
3	550 (+1)	0 (-1)
4	450 (-1)	5 (0)
5	500 (0)	5 (0)
6	550 (+1)	5 (0)
7	450 (-1)	10 (+1)
8	500 (0)	10 (+1)
9	550 (+1)	10 (+1)
10	500 (0)	5 (0)
11	500 (0)	5 (0)

Os rendimentos percentuais em massa de bio-óleo, carvão e gás foram calculados de acordo com as Equações 46, 47 e 48 respectivamente.

$$bio-oleo(\%) = \frac{m_{bio-oleo}}{m_{biomassa}} \times 100 \quad (46)$$

$$carvão(\%) = \frac{m_{carvão}}{m_{biomassa}} \times 100 \quad (47)$$

$$gás(\%) = 100 - (bio-óleo(\%) + carvão(\%)) \quad (48)$$

em que $m_{bio-óleo}$ refere-se a massa de bio-óleo produzido, $m_{carvão}$ a massa de carvão gerado e $m_{biomassa}$ a massa de bagaço de malte.

3.5. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE

3.5.1. Carvão

O produto sólido obtido como resultado da pirólise foi caracterizado por meio de espectros de infravermelho para determinação dos principais grupos funcionais presentes no carvão. Os espectros foram realizados em um espectrofotômetro de infravermelho com Transformação de Fourier (FT-IR) da marca *Agilent* do

Departamento de Física da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM) no modo ATR para medida de absorvância. A análise foi feita na faixa de 4000-400 cm^{-1} com 32 scans.min⁻¹ e resolução de 4 cm^{-1} .

3.5.2. Bio-óleo

O bio-óleo coletado do sistema de condensação foi fracionado de forma similar ao proposto por Chen *et al.* (2016) fazendo a extração da parcela solúvel em água. Dessa forma, adicionou-se 10 g de água destilada em tubo de centrífuga e acrescentou-se cerca de 1,25 g de bio-óleo. O conjunto foi agitado e centrifugado por 40 min a 4000 rpm.

Em seguida, duas fases foram formadas, sendo uma de coloração alaranjada solúvel em água e outra fase escura e insolúvel em água. As fases foram então separadas por decantação e cerca de 0,02 g da fração orgânica foi solubilizada em 20 mL de diclorometano grau HPLC. Adicionou-se sulfato de sódio anidro e então o material foi filtrado em filtro seringa de 0,22 micras para análise cromatográfica.

A caracterização dos compostos presentes na fase orgânica foi feita utilizando cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS), realizadas na Universidade Federal do Espírito Santo UFES.

Os principais componentes do bio-óleo foram identificados utilizando GC-MS-QP 2010 da marca Shimadzu, usando um detector de ionização de chama. As condições operacionais empregadas para análise do bio-óleo são apresentadas na Tabela 9.

Os resultados fornecidos pelo CG-MS foram analisados no *software* AMDIS 32, utilizando a biblioteca NIST08, para índice de similaridade acima de 80%.

Os compostos identificados foram listados e classificados segundo os grupos funcionais: álcoois, aldeídos, amidas, aminas, cetonas, ésteres, fenóis e hidrocarbonetos.

Tabela 9 – Condições operacionais do CGMS para avaliação do bio-óleo.

Condições do cromatógrafo		
Temperatura da coluna do forno	343 K	
Modo de injeção	Fracionado	
Temperatura	473 K	
Proporção fracionada	10	
Modo de controle de fluxo	Velocidade linear	
Fluxo de coluna	1,51 mL/min	
Gás de arraste	Hélio 99,9995 % de pureza	
Avanço da temperatura da coluna de forno		
Taxa	Temperatura [K]	Tempo de espera [min]
-	343	2
10	573	7
		(32 min total)
Coluna: DB-5		
Comprimento	30,0 m	
Diâmetro	0,25 mm	
Espessura do filme	0,25 µm	
Condições do Espectrômetro de Massas		
Temperatura da fonte de íons	473 K	
Temperatura de interface	513 K	
Início	40 m/z	
Fim	1000 m/z	

Fonte: Adaptado de Pimentel (2019).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos para caracterização físico-química do bagaço de malte. Além disso, é mostrado o comportamento da devolatilização da biomassa sob diferentes taxas de aquecimento, assim como a estimativa de parâmetros cinéticos utilizando os modelos RGR e o RPIR. Os rendimentos do bio-óleo e dos finos de carvão formados foram avaliados e caracterizados nesta seção.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

4.1.1 Distribuição Granulométrica

Os resultados da distribuição granulométrica do bagaço de malte são apresentados na Tabela 10. O diâmetro de Sauter foi utilizado para representar o diâmetro médio das partículas avaliadas.

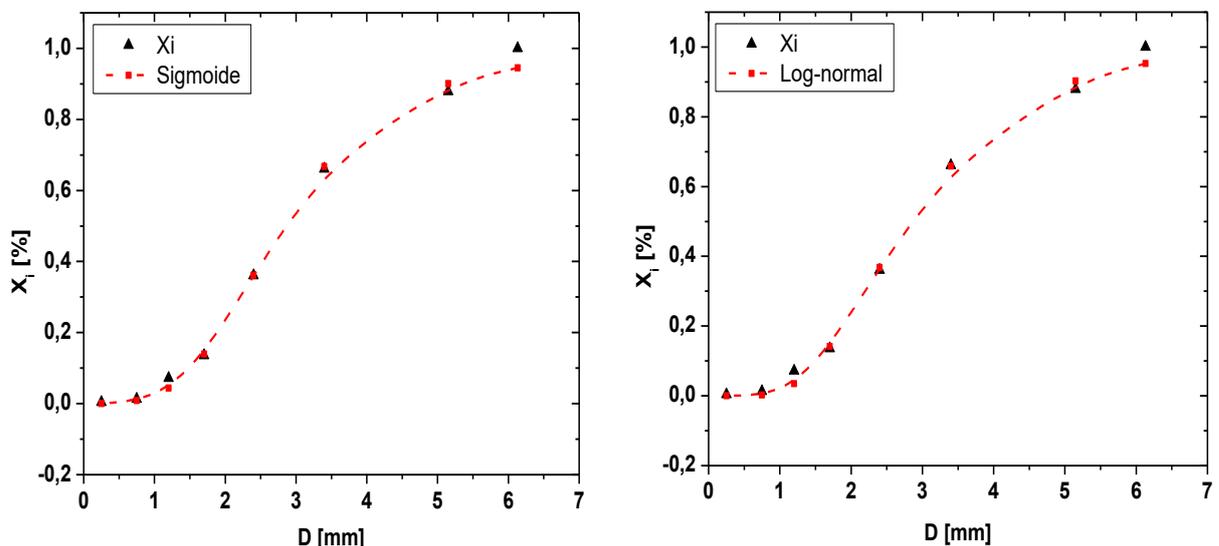
Tabela 10 – Análise Distribuição granulométrica

D_i (mm)	D_i médio (mm)	Massa retida (g)	x_i - Fração retida (%)	X_i – Fração acumulativa (%)	Diâmetro médio de Salter (mm)
>6,3	6,3	0	0,0000-	1,0000	
4,00-6,30	5,15	10,67	0,1209	0,8791	
2,80-4,00	3,4	19,28	0,2185	0,6606	
2,00-2,80	2,4	26,49	0,3002	0,3605	
1,40-2,00	1,7	19,84	0,2248	0,1356	1,95
1,00-1,40	1,2	5,68	0,0644	0,0713	
0,50-1,00	0,75	5,13	0,0581	0,0131	
<0,5	0,25	0,82	0,0093	0,0039	

A Tabela 11 apresenta os modelos estatísticos estimados para a distribuição granulométrica das partículas de bagaço de malte. Os modelos RRB, sigmóide e log-normal representam a distribuição de tamanho do bagaço de malte com alta aderência ($R^2 > 0,99$). A Figura 11 mostra a distribuição granulométrica acumulativa para os modelos estatísticos sigmóide e log-normal.

Tabela 11 – Avaliação dos modelos estimados para Distribuição Granulométrica.

Nome	Modelo	R ²
Gates-Gaudin-Shaumann (GGS)	$X_i = \left(\frac{D_i}{5,8685} \right)^{1,2225}$	0,9621
Rosin-Rammler-Bennet (RRB)	$X_i = 1 - e \left[- \left(\frac{-D_i}{3,4095} \right)^{2,4146} \right]$	0,9950
Sigmóide	$X_i = \left[1 + \left(\frac{2,8070}{D_i} \right)^{3,6341} \right]^{-1}$	0,9961
Log-normal	$X_i = \frac{1}{2} [1 + erf(Z_i)]$ $Z_i = \frac{\ln(D_i / 2,8086)}{\sqrt{2} \cdot \ln(1,5962)} ; \sigma = \frac{D_{84,1}}{D_{50}} = \frac{D_{50}}{D_{15,9}}$	0,9966

Figura 11 – Representação dos Modelos: Sigmóide e Log-Normal

No modelo sigmóide o parâmetro do modelo, d_{50} representa que 50% da fração acumulativa da amostra possui diâmetro menor ou igual a 2,8070 mm. O modelo log-normal emprega o mesmo parâmetro o qual foi estimado em 2,8086 mm.

Nota-se grande proximidade entre os valores. A partir do modelo RRB pode-se inferir que 63,2% das partículas apresentam diâmetro igual ou menor que 3,41 mm.

O tamanho da partícula afeta diretamente o processo de pirólise da biomassa. Segundo Santos (2011), o gradiente radial de temperatura estimula o fluxo difusivo dos compostos voláteis através da partícula, de forma que partículas grandes podem oferecer resistência aos processos transferência de calor e massa.

Marshal (2013) relatou que a pirólise rápida é mais promissora para produção de bio-óleo empregando partícula de aproximadamente 1 mm ou menores. Dessa forma, selecionou-se material de aproximadamente 1mm através de peneiramento. As partículas maiores foram moídas em um moinho de facas para obtenção de partículas menores no valor desejado. Na Tabela 12 são apresentados os valores de densidade *bulk*, aparente e real para o bagaço de malte.

Tabela 12 – Valores médios de densidade bulk, aparente e real.

Propriedade física	Bagaço de malte
Densidade bulk [kg/m ³]	176,1
Densidade aparente [kg/m ³]	376,2
Densidade real [kg/m ³]	1.452,2

4.1.2 Análise Elementar

Na Tabela 13 são apresentados os resultados experimentais da análise elementar do bagaço de malte, isento de umidade e cinzas, em conjunto com outras biomassas reportadas na literatura.

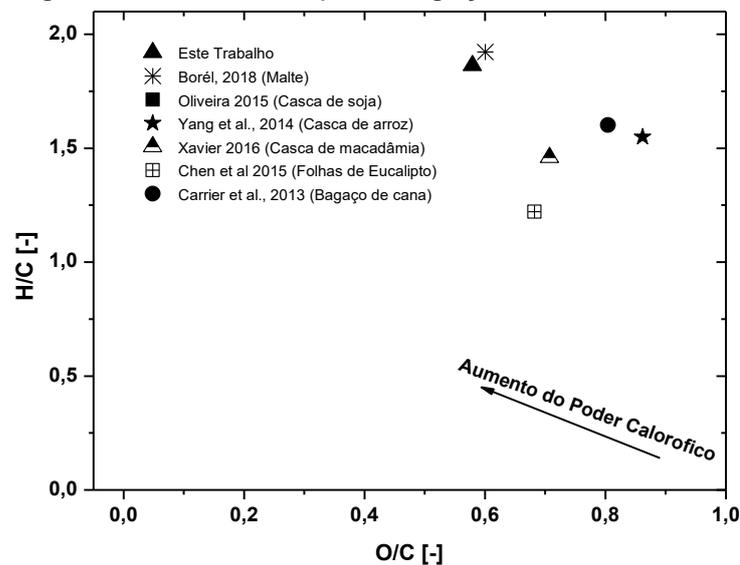
O diagrama de Krevelen (Figura 12) mostra a relação entre as razões de H/C e O/C em proporções molares. Esses parâmetros associam o conteúdo da biomassa ao seu poder calorífico. Tal propriedade é consequência da energia liberada na quebra das ligações, de forma que, as ligações carbono-hidrogênio e carbono-oxigênio liberam menos energia do que as ligações carbono-carbono (Borél, 2018).

Altas razões atômicas H/C indicam um alto grau de carbonização e uma alta aromaticidade da biomassa (CHUN *et al.*, 2004; XAVIER, 2016). Em consequência disso, o bagaço de malte pode ser usado para produção de bio-óleo com boa qualidade do produto formado (BORÉL, 2018).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 13 – Análise elementar do bagaço de malte e outras biomassas.

Biomassa	%C	%H	%N	%O	%S	H/C	O/C	Referência
Bagaço de malte	45,7	7,09	2,82	35,25	1,13	0,16	0,77	Este Trabalho
	47,61	7,62	3,81	38,10	1,42	0,16	0,80	Borél (2018)
Casca de Soja	39,27	5,76	1,96	52,95	0,06	0,15	1,35	Oliveira (2015)
Casca de arroz	43,24	5,58	1,33	49,64	0,21	0,13	1,15	Yang <i>et al.</i> , (2014)
Casca de macadâmia	47,89	5,82	0,15	45,13	0,79	0,12	0,94	Xavier (2016)
Folhas de Eucalipto	47,71	4,85	3,49	43,37	0,45	0,10	0,91	Chen <i>et al.</i> , (2015)
Bagaço de Cana	45,00	6,00	0,50	48,2	0,10	0,14	1,09	Carrier <i>et al.</i> , (2013)
Borra de café	49,00	7,02	2,86	36,69	1,43	0,14	0,74	Batista Júnior (2017)

Figura 12 – Digrama de *Krevelen* para bagaço de malte e outras biomassas.

Nota-se que o bagaço de malte apresenta maior razão H/C e menor O/C o que sugere um poder calorífico superior as demais biomassas comparadas, como por exemplo o bagaço de cana, que é uma biomassa bastante utilizada em caldeiras

industriais como fonte de energia. Esse fato pode potencializar o uso do bagaço de malte para fins energéticos.

4.1.3 Análise Imediata

O bagaço de malte *in natura* apresentou umidade inicial de $87,90 \pm 1,26\%$. Na Tabela 14 são apresentados os resultados médios da análise imediata para bagaço de malte e dados comparativos com outras biomassas.

Ao se comparar os dados obtidos com o trabalho de Borél (2018) nota-se um padrão similar aos resultados encontrados, com grande índice de voláteis, seguido de carbono fixo e cinzas. Aspecto semelhante também pode ser observado para as demais biomassas reportadas na literatura.

Os teores de material volátil (71,16 %) e carbono fixo (20,83 %) encontrados no bagaço de malte sinalizam a expressiva quantidade em massa de compostos que podem ser devolatilizados no processo de pirólise.

Tabela 14 – Análise imediata do bagaço de malte e outras biomassas.

Biomassa	Teor de Voláteis (%)	Teor de Cinzas (%)	Teor de Carbono Fixo (%)	Referências
Bagaço de malte	$71,16 \pm 1,0$	$8,01 \pm 0,22$	20,83	Este Trabalho
	83,41	3,67	13,82	Borél, (2018)
Casca de Soja	79,02	5,21	7,37	Oliveira (2015)
Casca de arroz	83,80	6,10	1,60	Yang <i>et al.</i> , (2014)
Folhas de Eucalipto	77,73	5,89	12,12	Chen <i>et al.</i> , (2015)
Bagaço de Cana	76,1	9,6	6,9	Carrier <i>et al.</i> , (2013)
Borra de café	77,06	3,00	10,18	Batista Júnior (2017)

4.1.4. Poder Calorífico

Outro fator relevante em relação à biomassa é o poder calorífico. Esse parâmetro representa a energia total liberada durante a queima completa de um combustível e está relacionada a vários fatores como a composição elementar e o teor de cinzas presentes na biomassa.

A Tabela 15 mostra os resultados do poder calorífico para o bagaço de malte, obtido pela correlação apresentada na metodologia e também apresenta valores experimentais obtidos em outras biomassas e relatados na literatura. Destaca-se o alto poder calorífico do bagaço de malte em comparação as demais biomassas, fato que, novamente, estimula o uso deste resíduo para fins energéticos.

Tabela 15 – Poder calorífico do bagaço de malte e outras biomassas.

Biomassa	Poder Calorífico [MJ/kg]	Referência
Bagaço de malte	20,57	Este Trabalho
	19,56	Borél (2018)
Carvão vegetal	29,71	García <i>et al.</i> , (2014)
Casca de arroz	17,21	Yang <i>et al.</i> , (2014)
Folhas de Eucalipto	16,495	Chen <i>et al.</i> , (2015)
Bagaço de Cana	15,471	Carrier <i>et al.</i> , (2013)
Borra de café	20,342	Batista Júnior (2017)

4.1.5. Composição Lignocelulósica

Na Tabela 16 é apresentado a composição lignocelulósica do bagaço de malte e de outras biomassas encontradas na literatura.

Nota-se semelhança entre os resultados de trabalhos com os reportados por Borél (2018) para bagaço de malte, sendo os componentes majoritários hemicelulose, lignina e celulose respectivamente. Pequenas variações nos valores expressados podem estar relacionadas às diferenças entre espécies e gêneros avaliados, parâmetros genéticos, condições climáticas e geográficas que influenciam diretamente nas condições de cultivo da biomassa.

Tabela 16 – Composição Lignocelulósica do bagaço de malte e outras biomassas.

Biomassa	Extrativos (%)	Lignina (%)	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Referência
Bagaço de Malte	6,79±0,62	34,59±1,13	22,24±0,79	36,38±1,34	Este Trabalho
	5,4	29,80	14,1	50,70	Borél, (2018)
Folhas de Eucalipto	9,6	21,6	41,2	22,4	Chen <i>et al.</i> , (2015)
Bagaço de Cana	9,7	22,4	44,2	23,8	Carrier <i>et al.</i> , (2013)
Borra de café	22,26	17,05	36,49	24,20	Batista Júnior (2017)

Além disso, o pré-tratamento dos grãos, das condições de malteação, do tipo de malte podem afetar a composição lignocelulósica da biomassa. Aliyu & Bala (2011) relataram faixas de composição lignocelulósica do bagaço de malte entre 16,8 a 25,4% para celulose de 28,4 a 35 % para a hemicelulose e cerca de 7 a 27,8% de lignina.

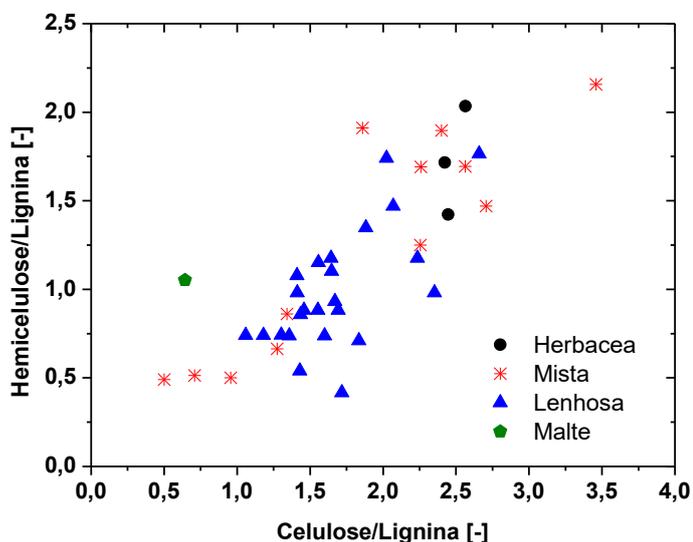
Outra avaliação sobre o bagaço de malte é seu aspecto misto em relação a qualificação proposta por BASU (2010). Na Figura 13 é apresentado classificação do bagaço de malte. Uma biomassa lenhosa consiste em plantas vasculares com caule perene recoberto por uma casca espessa. Essa biomassa é composta principalmente de estruturas de celulose e lignina, como árvores, e arbustos. Ao passo que plantas herbáceas morrem ao final do cultivo como: trigo e arroz e podem apresentar menores teores de lignina.

Meckendry (2002) destacou que a biodegradabilidade da celulose é superior à lignina. Dessa forma, biomassas com teores expressivos de lignina não são tão propícias às rotas de conversões bioquímicas quanto biomassas com menores teores de lignina. Portanto, essa análise indica que a razão celulose/lignina igual 0,64 do bagaço do malte é mais adequado a uma conversão termoquímica como a Pirólise.

Destaca-se um expressivo teor de hemicelulose na amostra, o qual pode contribuir para a formação, principalmente de ácido acético e do furfural. Além disso,

a degradação térmica da hemicelulose tende a produzir mais gases. Ao passo que, a contribui para a formação de carvão e alguns fenóis e por fim, a celulose gera o levoglucosan e também uma parte do carvão (BASU, 2010).

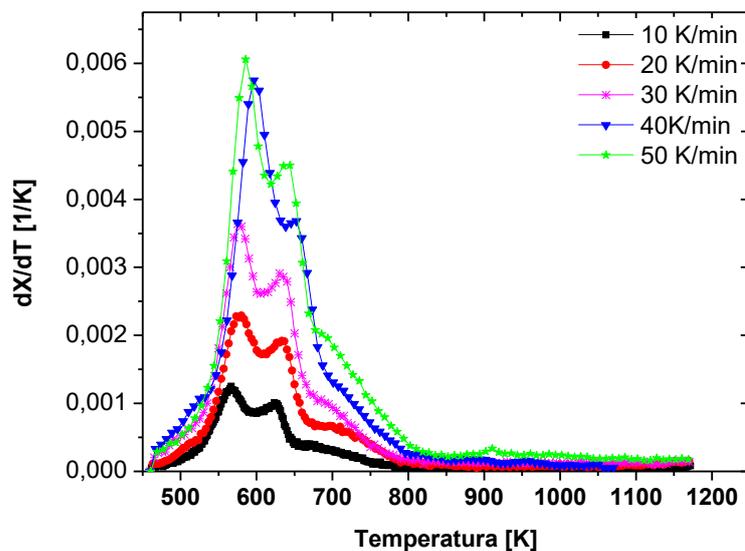
Figura 13 – Classificação da biomassa pela com composição lignocelulósica.



4.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Na Figura 14 são apresentados os resultados da análise termogravimétrica que expressa a conversão (X) em função da temperatura. Na Figura 14 são mostradas as curvas da derivada da conversão para o bagaço de malte sob diferentes taxas de aquecimento: 10, 20, 30, 40 e 50 K/min.

Figura 14 - Curvas DTG para devolatilização sob diferentes taxas de aquecimento.



Por meio da Figura 14 é possível observar que quanto maior a taxa de aquecimento maior foi a taxa de conversão, sendo as taxas de 40 e 50 K/min muito similares.

Na devolatilização da biomassa, o primeiro pico pode ser atribuído majoritariamente à decomposição da hemicelulose, situado em aproximadamente 585 K, o segundo pico pode ser majoritariamente atribuído à degradação da celulose por volta de 639 K e por fim, a degradação da lignina, que ocorre em uma faixa mais extensa de temperatura. A degradação da lignina foi sobreposta à degradação dos outros componentes.

Nota-se que maiores taxas de aquecimento provocaram aumento da taxa máxima de degradação. Essa observação pode ser justificada, tendo em vista que as reações no processo de pirólise são endotérmicas, ou seja, absorvem calor e, conseqüentemente, aumentou-se a velocidade de devolatilização devido a maior disponibilidade de energia (XAVIER, 2016).

Outra observação notável é um ligeiro deslocamento dos picos nas curvas DTG para a direita com o aumento da taxa de aquecimento. Analisando comparativamente a maior e a menor taxa de aquecimento é possível notar que o primeiro pico ocorre a 582 K para taxa de 50K/min, ao passo que a temperatura máxima de degradação para taxa de 10 K/min foi de aproximadamente 566 K, o que sinaliza um deslocamento de 16 K.

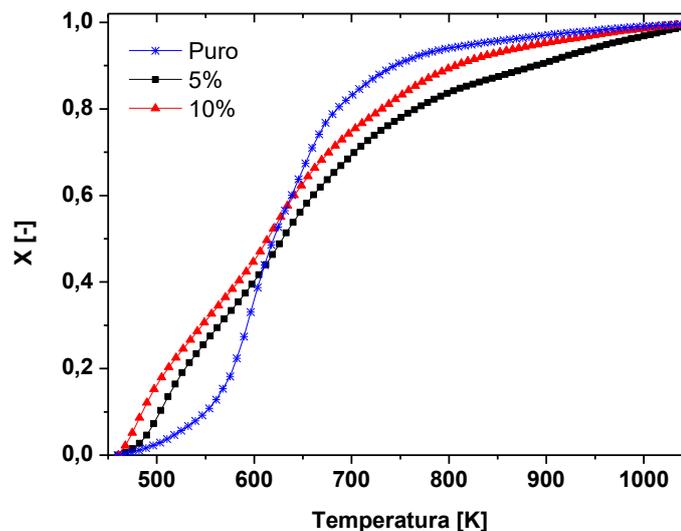
Esse comportamento pode estar associado à limitação na transferência de calor no material, pois altas taxas de aquecimento provocariam um rápido aumento na temperatura, no entanto, a transferência de calor no interior da partícula não ocorria na mesma celeridade com a qual o aumento da temperatura é registrada, dessa forma, a temperatura máxima de degradação aparentemente mostrar-se-ia deslocada para valores superiores em maiores taxas de aquecimento (POLLETO *et al.*, 2010)

A altura dos picos na DTG é um indicativo de reatividade do componente, o que confere maiores taxas de decomposições à hemicelulose (BÓREL, 2018). Já a relação entre a largura e a temperatura do pico estão associadas ao valor dos parâmetros cinéticos. O produto da altura pico e sua respectiva largura relaciona-se à fração do subcomponente (PEREZ *et al.*, 2002). Nesse sentido, observou-se uma

coerência em relação aos formatos dos picos da DTG e a composição lignocelulósica.

Na Figura 15 são apresentadas as curvas de conversão em função da temperatura para o bagaço de malte puro e impregnado com sal em concentrações de 5 e 10 % para taxa de aquecimento de 40 K/min. É possível notar que a presença de aditivo aumentou a conversão expressivamente em menores temperaturas.

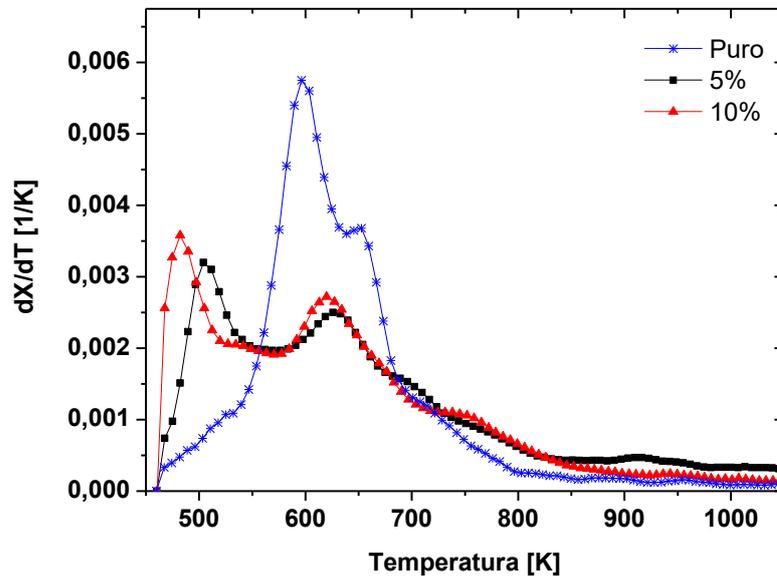
Figura 15 – Conversão para malte puro e impregnado com sal.



Outra observação notável é deslocamento das curvas da taxa de conversão para a esquerda referente à biomassa impregnada com sal em relação ao bagaço de malte puro (Figura 16). Isso indica que houve uma diminuição na temperatura de degradação com aumento da quantidade de cloreto de magnésio impregnado. De acordo com Khelfa *et al.*, (2013), este sal pode afetar a pirólise da biomassa e de seus componentes, no sentido de reduzir a temperatura máxima de pirólise e alterar a composição dos vapores produzidos.

Outros autores também relataram este efeito de diminuição da temperatura de degradação térmica em consequência da adição de cloretos de metais alcalinos e metais alcalinos terrosos. Carvalho (2016) mostrou em seu trabalho a diminuição da temperatura de degradação para decomposição de bagaço de sorgo também impregnado com cloreto de magnésio em concentrações mássicas de 5 e 10%.

Figura 16 – Taxa de conversão sob taxa de aquecimento de 40 K/min para o bagaço de malte puro e com aditivo.



Shimada *et al.* (2008) relatou em sua investigação de degradação da celulose com diversos sais: NaCl, KCl, $MgCl_2$ e $CaCl_2$ que os sais de cloretos alcalinos não apresentaram expressiva mudança na temperatura de degradação em relação a amostra sem aditivos. Ao passo que os cloretos de metais alcalinos terrosos produziram uma notável redução na temperatura de degradação da celulose, sendo o cloreto de magnésio, o sal que reduziu de forma mais significativa a temperatura de degradação. Na Figura 17 são mostradas as taxas de conversão para taxa de aquecimento de 40 K/min para biomassa pura e com cloreto de magnésio.

Shimada *et al.* (2008) relataram ainda que o comportamento da degradação quase não foi influenciado pela quantidade dos sais dos metais alcalinos adicionados a biomassa. Por outro lado, a carga de cloretos de alcalinos terrosos na biomassa apresentou expressivo impacto no comportamento da degradação. No entanto, os autores destacam existir um nível de saturação em relação a carga de aditivos.

Além disso, Shimada *et al.* (2007) propuseram que o aditivo promoveria a hidrólise no das moléculas glicosídicas, sendo a atividade catalítica atribuída ao íon de Mg^{2+} , que atuaria como um ácido de Lewis. A ativação da superfície das moléculas de celulose por cloretos de metais alcalino-terrosos refere-se então a esta hidrólise das moléculas no estado sólido.

4.3. CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO BAGAÇO DE MALTE

4.3.1. Modelo de Reação Global Reparametrizado (RGR)

As determinações dos parâmetros cinéticos da decomposição térmica para o bagaço de malte são apresentadas na Tabela 17. Os valores dos parâmetros fator pré-exponencial, energia de ativação e ordem de reação foram estimados pelo ajuste de Evolução Diferencial.

Tabela 17 – Parâmetros cinéticos para degradação térmica do bagaço de malte puro, estimado pelo modelo RGR.

Taxa de Aquecimento [K/min]	Parâmetros				
	k_0 [s ⁻¹]	E_a [kJ/mol]	n	Desvio TG [%]	Desvio DTG [%]
10	1,73E10	149,09	5,03	1,1019	5,5267
20	2,22E09	138,36	4,64	1,0260	5,6828
30	1,64E09	134,19	4,37	1,2020	6,1382
40	1,12E08	109,50	3,32	0,8402	5,1669
50	9,25E08	131,37	4,22	0,9172	5,2024

A energia de ativação, em geral, decresceu com o aumento da taxa de aquecimento apresentando um valor médio de aproximadamente 132,44 kJ/mol. Essa diminuição indica que maiores taxas de aquecimento favorecem a velocidade de devolatilização da biomassa. Conceitualmente, a energia de ativação consiste na energia cinética mínima necessária para que uma colisão seja favorável a produzir uma reação efetiva. Dessa forma, a redução da energia de ativação foi um dos fatores que viabilizou as maiores taxas de conversões sob as maiores taxas de aquecimento.

Outro fator é a redução do fator pré-exponencial a medida que a taxa de aquecimento é aumentada. Esse parâmetro está relacionado a frequência das colisões que ocorrem na devolatilização da biomassa sob cada regime de aquecimento. A frequência das colisões é influenciada pela quantidade de biomassa (concentração) presente. Dessa forma, como as maiores temperaturas causaram maiores conversões, de forma que a concentração foi reduzida e, portanto, a frequência de colisões tornou-se menor.

A ordem da reação foi em média 4,32 na faixa das taxas de aquecimento avaliadas. Esse fato indica que a velocidade de devolatilização é proporcional a aproximadamente a quarta potência da concentração de biomassa. Freitas *et al.* (2016) também relataram que a cinética global de decomposição do bagaço de malte apresentou ordem de aproximadamente 4.

Os resultados de energia de ativação e ordem de reação apresentados neste trabalho para a devolatilização do bagaço de malte por meio do modelo de Reação Global são similares em ordem de grandeza a outras biomassas relatadas na literatura Tabela 18. No entanto, a energia de ativação do bagaço de malte é inferior aos valores reportados, fato que torna o processamento do bagaço de malte mais vantajoso do ponto de vista energético.

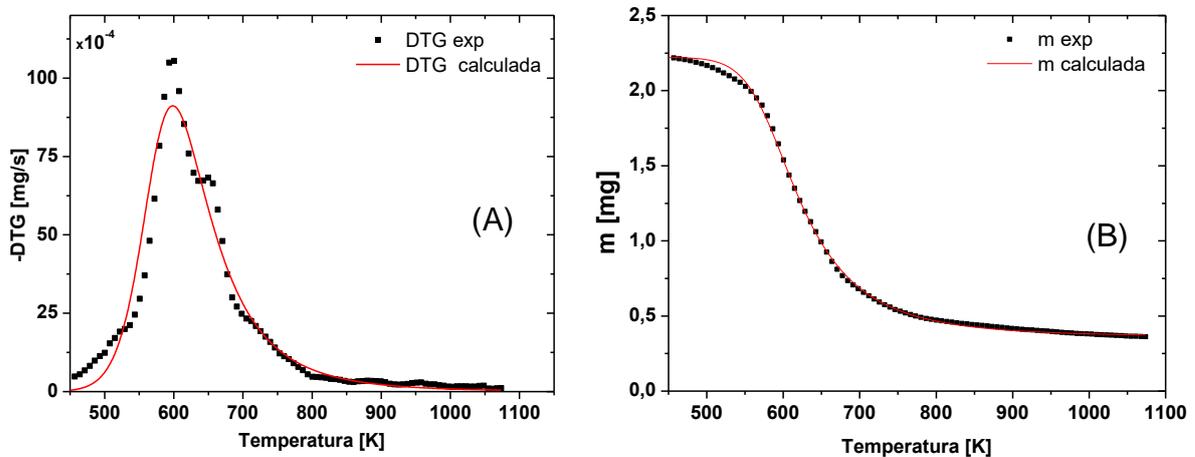
Tabela 18 – Parâmetros cinéticos de diversas biomassas massas.

Biomassa	Parâmetros					Referência
	k_0 [s^{-1}]	E_a [kJ/mol]	n	Desvio DTG [%]		
Palha de arroz	$1,7 \cdot 10^{12}$	158,0	3,3	8		
Ramo de cerejeira	$1,0 \cdot 10^{14}$	184,0	3,9	11		Hu <i>et al.</i> (2007)
Casca de arroz	$6,5 \cdot 10^{13}$	177,0	3,8	9		
Palha de algodão	$1,2 \cdot 10^{13}$	171,0	4,3	10		

Na Figura 17 são apresentados os ajustes das curvas da DTG (A) e de perda de massa Figura 17(B) e por meio do algoritmo de Evolução Diferencial para taxa de 40 K/min. As curvas das demais taxas encontram-se no Apêndice A. Nota-se que este método, o modelo de reação global, não é capaz de descrever em detalhes os picos presentes na curva de devolatilização dos componentes da biomassa.

Segundo Santos (2011) esse comportamento está atrelado a consideração da modelagem, pois o modelo representa a decomposição global através de uma única reação irreversível. Apesar dessa limitação, o resultado predito pela cinética de reação global pode ser útil para determinação da energia de ativação global para conversão da biomassa em estudo. Além disso, as informações oriundas dos modelos de reação global podem auxiliar no projeto e otimização de reatores pirolíticos.

Figura 17 - Gráfico da TG (A) e da DTG (B) para taxa de aquecimento de 40 K/min para o Modelo RGR.



Os experimentos de conversão termogravimétrica para bagaço de malte na presença de aditivo foram ajustados por meio de modelos de reação global reparametrizado para taxa de 40 K/min, a qual apresentou, a princípio, a menor energia de ativação. Para avaliar o efeito da adição de cloreto de magnésio nos parâmetros cinéticos da devolatilização essa taxa foi selecionada. Os resultados dos ajustes são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 – Parâmetros cinéticos do bagaço de malte puro e com aditivo para modelo de RGR, a 40 K/min.

Bagaço de Malte	k_0 [s ⁻¹]	E_a [kJ/mol]	n	Desvio TG [%]	Desvio DTG [%]	k^*
Puro	$1,12 \cdot 10^8$	109,50	3,32	0,8402	5,1669	$1,28 \cdot 10^{-13}$
5 % de aditivo	$3,88 \cdot 10^{-1}$	20,92	1,65	0,9006	9,6975	$3,87 \cdot 10^{-5}$
10 % de aditivo	$4,88 \cdot 10^{-2}$	11,48	1,13	0,6949	8,2385	$3,11 \cdot 10^{-4}$

A partir dos resultados da Tabela 19, nota-se uma considerável redução na energia de ativação com aumento do teor de MgCl₂ em comparação a energia de ativação da biomassa pura para uma mesma taxa de aquecimento.

Segundo Atkins & Jones (2014) quanto maior a energia de ativação, maior é a variação da constante cinética em função da temperatura, ou seja, na devolatilização da biomassa pura a conversão é fortemente dependente de uma grande variação de temperatura para que ocorre a devolatilização do bagaço de malte, ao passo que a

conversão catalítica é menos dependente de grandes variações na temperatura, visto a menor energia de ativação.

Outra observação, é o aumento da constante de velocidade k com o aumento da concentração de cloreto de magnésio impregnado. Esse resultado permite dizer que o cloreto de magnésio teve um efeito catalítico na devolatilização da biomassa, pois conceitualmente um catalisador trata-se de uma substância capaz de aumentar a velocidade reacional, promovendo um caminho alternativo para reação. Esse aumento da constante cinética de velocidade está de acordo com o comportamento apresentado na Figura 16 e justifica o aumento da conversão com aumento da concentração de cloreto de magnésio em menores temperaturas de devolatilização.

Analogamente, nas Figuras 19 e 20 são apresentadas as curvas DTG (Figuras 18A e 19A) experimentais e os seus ajustes, juntamente com as curvas TG (Figuras 18B e 19B), para biomassa impregnada com cloreto de sódio com concentração mássica de 5 e 10 %, respectivamente, a 40 K/min.

Figura 18 – Gráfico da TG (A) e da DTG (B) para taxa de aquecimento de 40 K/min com 5% de aditivo para modelo de reação global reparametrizado.

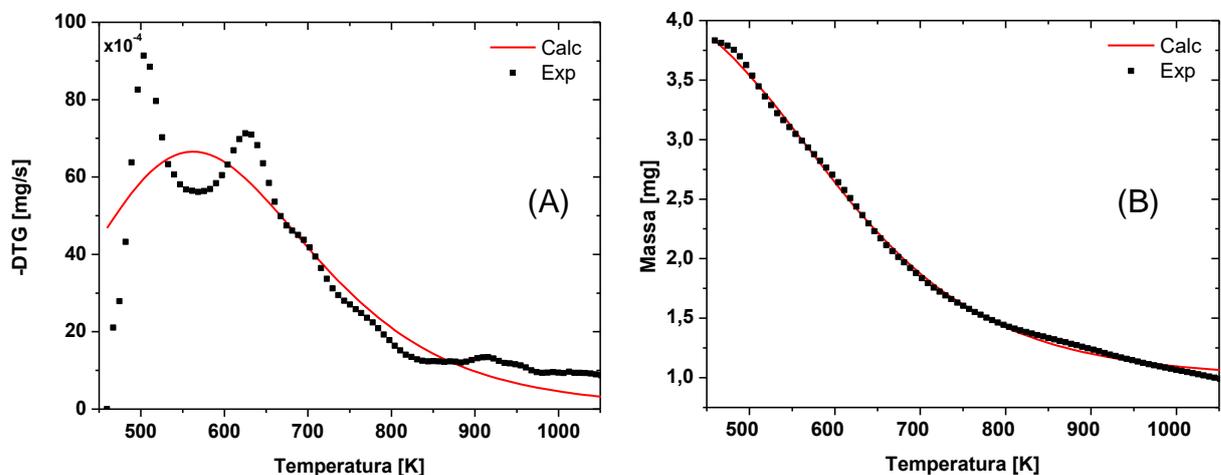
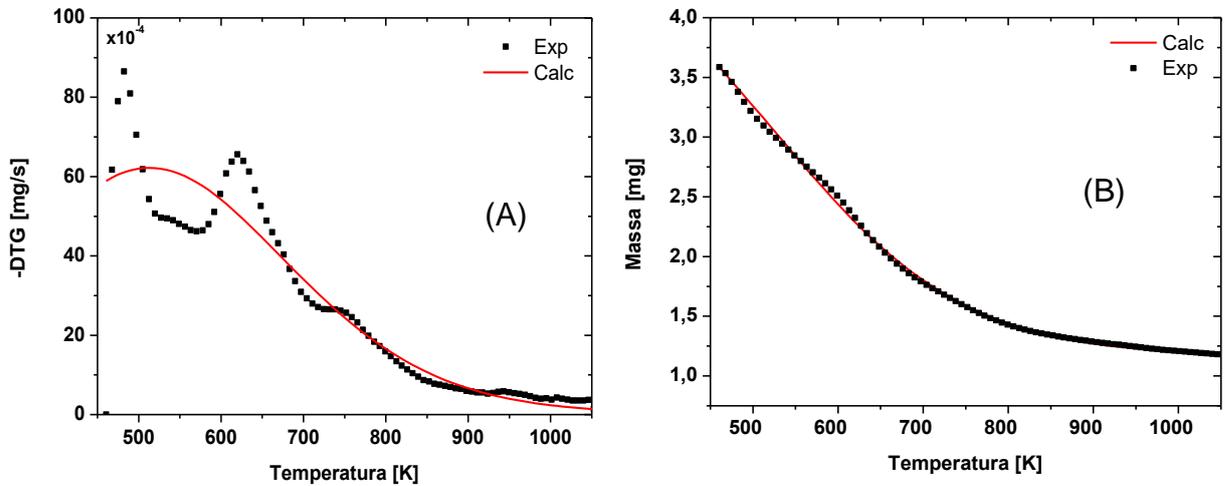


Figura 19 - Gráfico da TG (A) e da DTG (B) para taxa de aquecimento de 40 K/min com 10 % de aditivo para modelo de reação global reparametrizado.



4.3.2. Modelo Reações Paralelas Independentes Reparametrizado (RPIR)

Na Tabela 20 são apresentados os parâmetros cinéticos: fator pré exponencial k_0 e energia de ativação E_a estimados pelo Modelo RPIR para decomposição térmica do bagaço de malte de cada pseudo-componente.

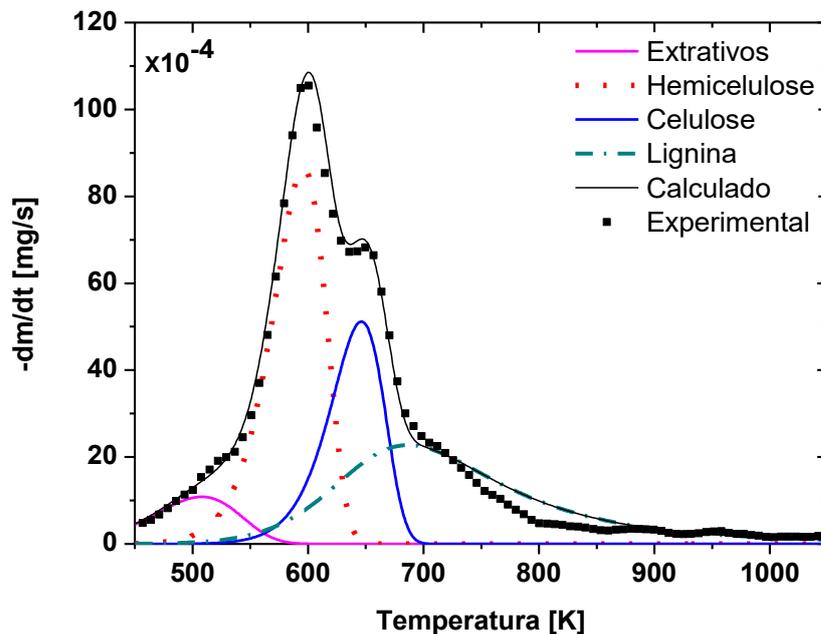
Tabela 20 – Parâmetros cinéticos do bagaço de malte estimados pelo modelo RPIR.

β [K/min]	Pseudo componente	k_0 [s ⁻¹]	E_a [kJ/mol]	Desvio TG [%]	Desvio DTG [%]
10	Extrativos	$5,02 \cdot 10^1$	39,78	7,5029	4,5065
	Hemicelulose	$1,73 \cdot 10^8$	112,77		
	Celulose	$2,48 \cdot 10^{10}$	149,20		
	Lignina	$1,14 \cdot 10^6$	108,36		
20	Extrativos	$1,39 \cdot 10^5$	68,73	2,5363	3,2344
	Hemicelulose	$3,37 \cdot 10^8$	115,03		
	Celulose	$2,14 \cdot 10^{12}$	169,94		
	Lignina	$4,31 \cdot 10^6$	113,32		
30	Extrativos	$1,46 \cdot 10^3$	48,41	1,1748	2,5003
	Hemicelulose	$5,82 \cdot 10^9$	126,45		
	Celulose	$8,21 \cdot 10^{12}$	175,26		
	Lignina	$7,68 \cdot 10^6$	112,73		
40	Extrativos	$1,61 \cdot 10^4$	57,34	4,0320	2,4037
	Hemicelulose	$8,38 \cdot 10^9$	128,26		
	Celulose	$2,94 \cdot 10^{10}$	145,50		
	Lignina	$6,70 \cdot 10^4$	86,50		
50	Extrativos	$2,21 \cdot 10^2$	40,05	2,7255	3,1092
	Hemicelulose	$1,55 \cdot 10^9$	120,32		
	Celulose	$1,02 \cdot 10^{12}$	164,94		
	Lignina	$8,84 \cdot 10^7$	125,74		

Em geral, nota-se que a celulose foi o componente que apresentou os maiores valores de energia de ativação, fato que indica a dificuldade de ele ser decomposto por meio de degradação térmica. Ao passo que os extrativos apresentaram a menor energia de ativação, o que justifica a degradação térmica destes compostos ocorrerem em temperaturas relativamente menores.

Na Figura 20 é mostrado o comportamento simulado da DTG ajustada e os pontos experimentais para taxa de aquecimento de 40 K/min. Os extrativos tiveram temperatura de devolatilização máxima em aproximadamente 500 K, a hemicelulose em 600 K, em temperaturas relativamente maiores, por volta de 650 K e a lignina apresentou uma faixa mais ampla de degradação iniciando em aproximadamente 550 até 800 K. Os demais ajustes tiveram comportamento similar, e encontram-se no Apêndice A.

Figura 20 – Curva DTG simulada pelo Modelo RPIR para os componentes do bagaço de malte e DTG experimental para a taxa de 40 K/min.



A Tabela 21 compara a faixa de valores dos parâmetros deste trabalho com outras biomassas. A diferença entre os valores pode estar relacionada as variações da fração de cada subcomponente, assim como a diversidade entre as espécies dos vegetais, parâmetros genéticos, condições climáticas e geográficas além de cultivo e processamento do material.

Tabela 21 – Faixa de valores para E_a em kJ/mol para os principais componentes de diversas biomassas.

Biomassa	β	Extrativos	Hemicelulose	Celulose	Lignina	Referência
Bagaço de Malte	10-50	40,05-74,45	120,32-128,26	145,50-183,13	86,50-125,74	Este Trabalho
Bagaço de sorgo	5-25	-	136,7-148,7	190,4-212,0	65,3-74,3	Carvalho (2015)
Bagaço de Malte	5-50	178,3-196,1	71,0-91,0	224,1-251,2	94,1-120,6	Bórel (2018)
Borra de café	10-50	162,4-204,5	198,3-239,6	137,8-163,2	47,5-51,1	Batista Junior (2017)

4.4. PRODUTOS DA PIRÓLISE

Na Tabela 22 são apresentados os rendimentos percentuais obtidos com a pirólise do bagaço de malte em leito fixo para cada condição experimental proposta. O produto líquido apresentou rendimento na faixa de 46,30 a 56,53 %, o carvão teve rendimentos de 27,22 a 44,50 %, sendo a corrida 7 de maior produção de carvão. Por fim, os gases foram gerados na faixa de 7,03 e 16,25 %, com a condição de maior temperatura e maior concentração de aditivo o cenário que mais reduziu a produção de gases não condensáveis.

Tabela 22 – Rendimentos em função da temperatura e concentração de aditivo.

Corrida	T [°C]	Concentração [%]	Líquido [%]	Carvão [%]	Gás [%]	Voláteis [%]
1	450	0,00	50,66	37,70	11,64	62,30
2	500	0,00	54,29	28,74	16,97	71,26
3	550	0,00	56,53	27,22	16,25	72,78
4	450	5,00	46,30	43,86	9,84	56,14
5 (C)	500	5,00	49,81	39,11	11,08	60,89
6	550	5,00	52,11	35,36	12,53	64,64
7	450	10,00	50,96	44,50	4,54	55,50
8	500	10,00	54,00	38,77	7,23	61,23
9	550	10,00	55,74	37,23	7,03	62,77
10 (C)	500	5,00	49,95	38,04	12,01	61,96
11 (C)	500	5,00	48,87	38,50	12,63	61,50

4.4.1. Líquido

A Tabela 23 apresenta a análise dos fatores temperatura e concentração de aditivo no rendimento da fase líquida (bio-óleo e fase aquosa). Nota-se que o termo linear da temperatura foi significativo, enquanto que apenas o termo quadrático da concentração de aditivo foi significativo. Houve uma produção média de cerca de 49,41% de fase líquida. Destaca-se o efeito positivo de ambas as variáveis independentes na produção. O aumento da temperatura de pirólise viabiliza a devolatilização da biomassa, diante da maior oferta de energia para quebrar ligações orgânicas fortes (BENSIDHOM *et al*, 2018).

Tabela 23 – Avaliação dos efeitos temperatura de pirólise (X_1) e concentração de aditivo (X_2) na produção de bio-óleo.

Fator	% Líquido ($R^2=0,980$)		
	Efeito	Desvio	p
Média	0,4941	0,0022	0,0000
T (L)	0,0549	0,0040	0,0000
C (Q)	0,0858	0,0059	0,0000

Liu *et al.*, (2015) relataram que a presença do cloreto de magnésio pode afetar significativamente os mecanismos de reação da celulose. De forma que a pirólise da celulose pura ocorre majoritariamente pela despolimerização, liberando anidro-açúcares, ao passo que a pirólise com cloreto de magnésio é predominantemente feita com reações de reticulação, devido, provavelmente, ao enfraquecimento das ligações de hidrogênio.

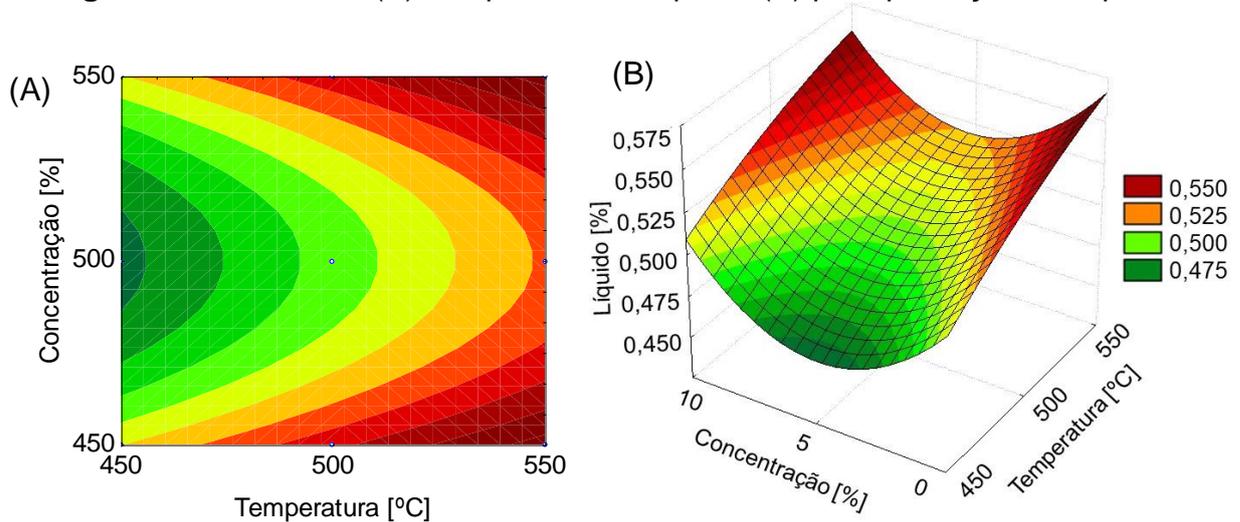
Xue *et al.* (2018) reportaram em seu trabalho com serragem de pinho puro que o rendimento de bio-óleo foi significativamente aumentado pela adição de cloreto de magnésio na porção de 8 %. Wan *et al.* (2009) sugeriram que o catalisador atuaria como um absorvente de energia para acelerar o aquecimento da biomassa.

O modelo reduzido, eliminando os parâmetros que não influenciam significativamente na resposta, é apreseto na Equação 49. A Figura 21 mostra a tendência do rendimento do produto líquido em função da temperatura e concentração de $MgCl_2$ na faixa investigada. É notável que as maiores quantidades

de líquido foram gerados nas maiores temperaturas e na presença de maiores concentrações de catalisador.

$$\text{Líquido}(\%) = 0,4941 + 0,0274 \cdot X_1 + 0,0429 \cdot X_2^2 \quad (49)$$

Figura 21 – Contorno (A) e superfície de resposta (B) para produção de líquido.

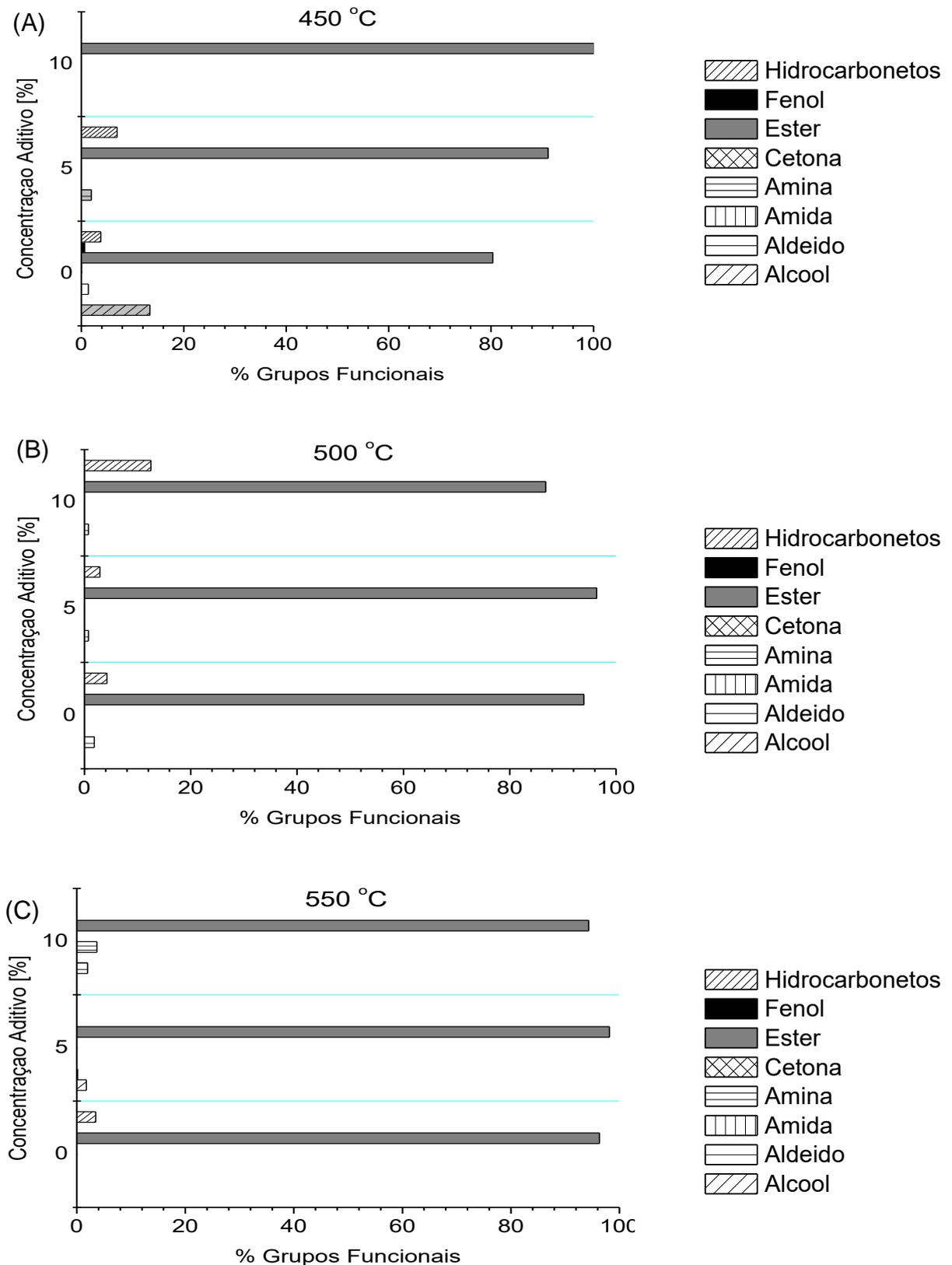


Na Figura 22 é apresentado a distribuição dos compostos produzidos no bio-óleo nas condições investigadas. É possível notar que o grupo funcional éster foi o grupo de compostos mais produzidos por meio da pirólise do bagaço de malte em todas as configurações experimentais.

Outra observação é que na temperatura de 450 °C o aumento da concentração de cloreto de magnésio no meio reacional produziu um cenário mais seletivo para a geração de compostos do tipo éster. Além disso, o aumento da temperatura favoreceu o aumento da quantidade de éster produzido quando a reação foi realizada na ausência de aditivo.

Já a pirólise executada a 500 °C apresentou um aumento da quantidade hidrocarbonetos produzidos em função ao aumento da maior quantidade de aditivo. Outro destaque desta condição experimental foi a seletividade para produção apenas de hidrocarbonetos, álcoois e ésteres. Na Tabela 24 são apresentados os principais compostos gerados com a pirólise do bagaço de malte e o quantitativo produzido. A 550 °C, os resultados dos principais compostos produzidos na presença de catalisador mostraram a presença de compostos do grupo aldeído, como furfural.

Figura 22 – Distribuição dos grupos funcionais produzidos com a pirólise do bagaço de malte: (A) 450 °C; (B) 500 °C; (C) 550 °C.



Dentre os compostos gerados, o dietil ftalato foi a substância produzida em maior quantidade. Batista Júnior (2017) relatou em seu trabalho de pirólise da borra de café em leito fixo, a presença de ftalato na forma de anidrido de ftálico. O dietil ftalato é considerado um solvente orgânico apropriado para uso em cosméticos e como solvente fixador de perfumes e fragrâncias. Além disso, ftalatos são sintetizados em grandes quantidades para serem empregados como agentes plastificantes. Seu potencial está atrelado as propriedades conferidas como flexibilidade e durabilidade a alguns plásticos como o cloreto de polivinil (PVC) (MEDINA, 2016). Ainda no grupo dos ésteres, o dimetil ftalato foi outro composto gerado em expressiva quantidade e possui uso potencial na produção de adesivos, ceras, tintas e em inseticidas.

Outro composto de valor agregado gerado na pirólise do bagaço de malte foi o furfural. Esse composto foi produzido em menores quantidades quando comparados aos compostos de ftalato, no entanto, é um aldeído bastante utilizado como solvente e como reagente de partida para produção de outros compostos, como por exemplo a furfurilamina empregadas na produção de fármacos e pesticidas (Ribeiro *et al.*, 2012). Nesse sentido, é relevante destacar a funcionalidade do aditivo adicionado ao meio reacional, uma vez que o furfural foi produzido apenas nas condições experimentais que apresentavam cloreto de magnésio no meio reacional.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

20,14	Butil-9-octadecenoato	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	338	8,14	-	-	-	-	-	-	-	-
20,34	2-metil-1-propil-octadecanoato	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340	0,31	-	-	-	-	-	-	-	-
22,04	Di-isooctil-Ftalato	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390	10,68	-	-	-	-	-	-	-	-
22,03	Monoetilhexil-Ftalato	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	-	15,72	12,22	8,93	9,07	11,79	7,64	7,68	4,27
Fenol												
11,88	2,4-di-terta-butil-fenol	C ₁₄ H ₂₂ O	206	0,63	-	-	-	-	-	-	-	-
Hidrocarbonetos												
2,03	Tolueno	C ₇ H ₈	92	0,04	-	-	-	-	-	-	-	-
4,21	1-etil-4-metil-benzeno	C ₉ H ₁₂	120	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-
5,22	D-Limoneno	C ₁₀ H ₁₆	136	-	0,41	0,51	-	-	-	-	-	-
8,92	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	184	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8,92	2,7,10-trimetil-dodecano	C ₁₅ H ₃₂	212	-	0,41	-	-	-	-	-	-	-
8,93	3,8-Dimetil-undecano	C ₁₃ H ₂₈	184	-	-	-	0,61	-	-	-	-	-
10,39	Cariofileno	C ₁₅ H ₂₄	204	0,44	-	-	-	-	-	-	-	-
10,69	2,6,7-trimetil-decano	C ₁₃ H ₂₈	184	0,18	-	-	-	-	-	-	-	-
11,55	Heneicosano	C ₂₁ H ₄₄	296	1,54	-	-	-	-	-	-	-	-
11,78	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	226	-	2,09	2,99	1,3	-	-	-	7,97	-
12,17	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	212	0,21	-	-	-	-	-	-	-	-
14,29	2-metil-tridecano	C ₁₄ H ₃₀	198	-	1,31	-	-	-	-	-	-	-
14,25	2,6,10,14-tetrametil-hexadecano	C ₂₀ H ₄₂	282	0,67	-	-	-	-	-	-	-	-
14,40	2,2',5,5'-tetrametil-1,1'-bifenil	C ₁₆ H ₁₈	210	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-
14,73	Heptacosano	C ₂₇ H ₅₆	380	0,47	-	-	-	-	-	-	-	-
16,53	2-metil-tricadeno	C ₁₄ H ₃₀	198	-	-	-	-	-	-	-	3,15	-
20,14	2,3,6,7-tetrametil-4-octano	C ₁₂ H ₂₄	168	-	-	-	-	2,92	-	-	-	-

Dessa forma, foi possível observar que a pirólise em leito fixo do bagaço de malte, na presença de cloreto de magnésio, foi capaz de produzir compostos químicos de valor agregado e úteis para diversos segmentos industriais. O fato do aditivo direcionar a composição da fase orgânica para uma classe específica de compostos é relevante, pois em termos de refinaria, seriam gastas menos etapas para a separação desses componentes.

4.4.2. Carvão

Pode-se observar na Tabela 25 que ambos os efeitos de temperatura e concentração de sal foram significativos ($p < 0,05$) no rendimento do carvão pirolítico, tanto em termos lineares quanto em termos quadráticos. A quantidade média de carvão produzida nas condições avaliadas foi de aproximadamente 38,16%.

Tabela 25 – Avaliação dos efeitos temperatura de pirólise (X_1) e concentração de aditivo (X_2) no rendimento do produto sólido.

Fator	% Carvão ($R^2=0,978$)		
	Efeito	Desvio	p
Média	0,3816	0,0052	0,0000
T (L)	-0,0875	0,0083	0,0000
T(Q)	0,0406	0,0128	0,0192
C(L)	0,0895	0,0083	0,0000
C(Q)	-0,0765	0,0128	0,0010

O efeito negativo no termo linear da temperatura mostra que o rendimento de carvão foi favorecido por menores temperaturas. Borél (2018) também relatou comportamento similar no estudo da pirólise do bagaço de malte. Baixas temperaturas favorecem a desidratação e carbonização da celulose o que contribui para formação de carvão (BASU, 2010).

Por outro lado, nota-se que o efeito quadrático da temperatura é positivo na formação de carvão. Yang *et al.*, (2011) argumentam que este resultado pode ser associado à quebra dos compostos voláteis por meio de reações secundárias produzindo carvão adicional em altas temperaturas.

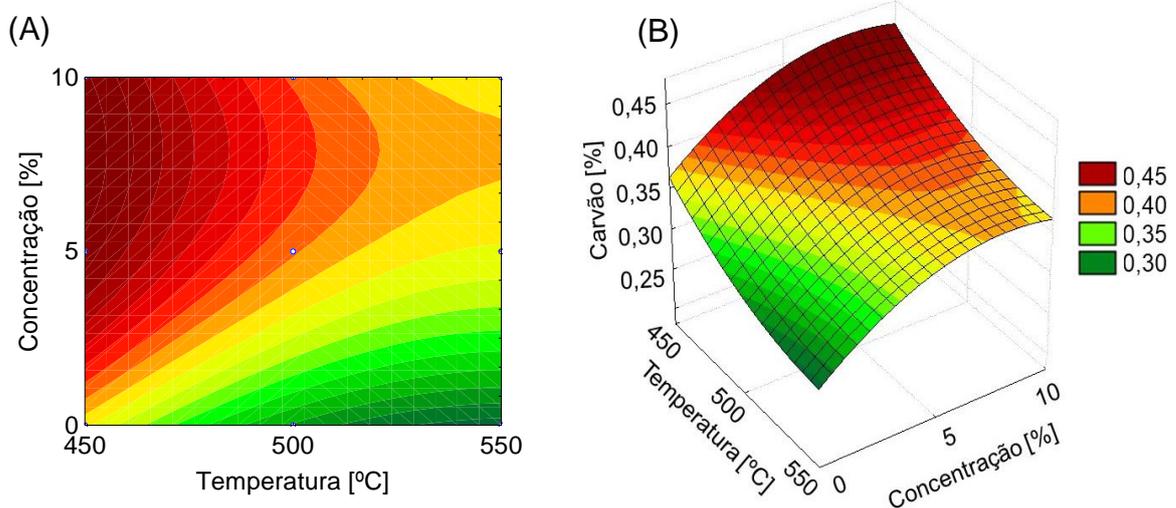
O efeito positivo da concentração indica que a presença de aditivo favoreceu majoritariamente a formação de carvão. Segundo Yu *et al.*, (2014) a interação dos íons Mg^{2+} com oxigênio da molécula de celulose pode causar a quebra das ligações glicosídicas da celulose e conseqüentemente a levar a quebra do anel. Dessa forma, o produto formado apresenta grande parcela insolúvel em meio aquoso, o que favorece a formação de carvão durante a pirólise.

A expressão matemática que representa o rendimento do carvão em função das variáveis estudadas é apresentado na Equação 50.

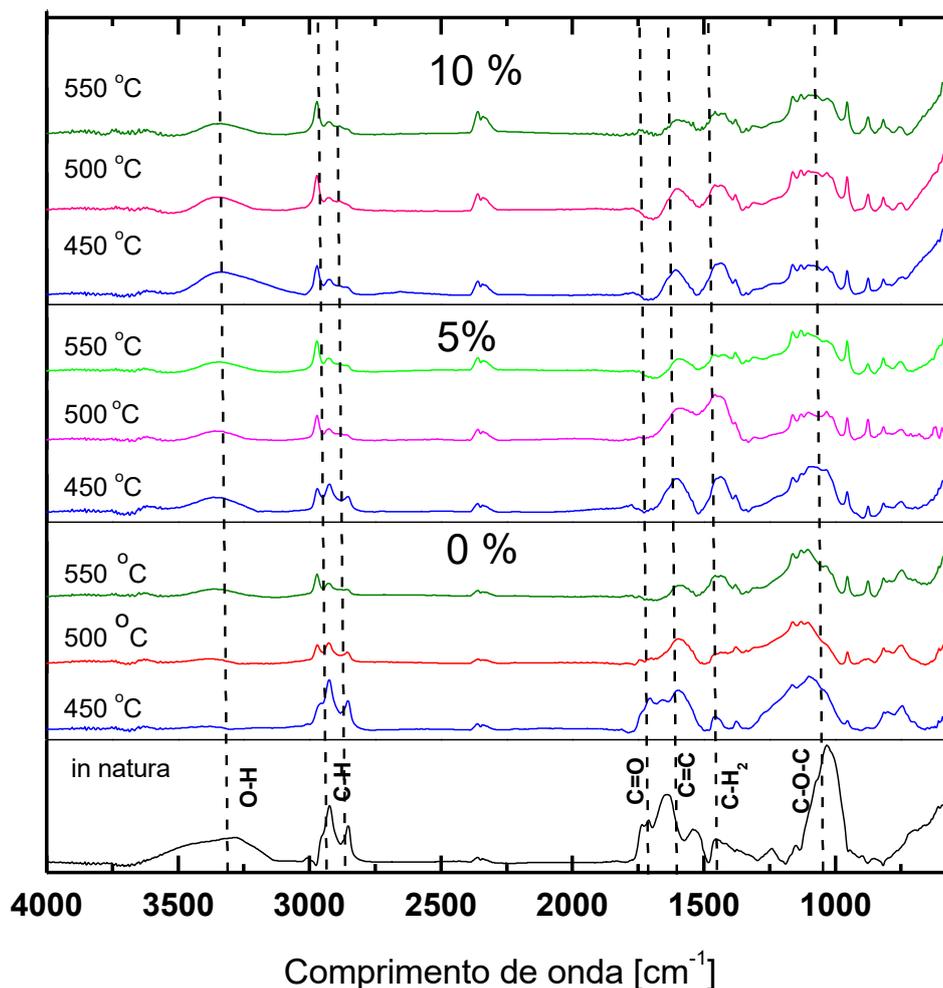
$$\text{Carvão}(\%) = 0,3816 - 0,0438 \cdot X_1 + 0,0203 \cdot X_1^2 + 0,0447 \cdot X_2 + 0,0382 \cdot X_2^2 \quad (50)$$

Na Figura 23 é apresentado contorno (A) e superfície de resposta (B) ajustada para o rendimento de carvão em função da temperatura de pirólise e da concentração de sal. Nota-se que o ponto de maior rendimento do carvão ocorreu quando se empregou a maior concentração de aditivo e a menor temperatura de pirólise.

Figura 23 – Contorno (A) e superfície de resposta (B) para produção de carvão.



Na Figura 24 são apresentados os espectros de FTIR do bagaço de malte in natura e do carvão gerado na pirólise de acordo com cada configuração experimental avaliada. Nota-se que, em geral, as intensidades dos picos presentes na biomassa *in natura* são reduzidas. A diminuição das intensidades pode estar relacionada ao rearranjo nos compostos presente na biomassa durante o processo de pirólise.

Figura 24 – Espectro FTIR para bagaço de malte e carvão da pirólise.

A banda de aproximadamente 3.300 cm^{-1} está relacionada à compostos com grupos funcionais O-H como álcoois e fenóis. Nesse sentido, observa-se que o aumento da temperatura de pirólise reduziu a intensidade deste pico, fato que pode ser atribuído a despolimerização e quebra dos componentes da biomassa via as reações de desidratação e principalmente de despolimerização que ocorrem durante a pirólise, já que maiores temperaturas favorecem a reação de despolimerização da celulose. Outra análise refere-se ao efeito do aditivo cloreto de magnésio na intensidade do pico. Destaca-se um acréscimo na intensidade dos picos com aumento da concentração, esse aspecto pode ser relacionado às moléculas de água presentes no sal, pois aditivo trata-se de um sal hidratado.

Nas bandas de estiramento e flexão de C-H alifáticos (~ 2.890 e ~ 2.910) nota-se uma redução dos picos com o aumento da temperatura de pirólise quando o processo é realizado na ausência de aditivo. Esse aspecto está relacionado a

despolimerização e cisão dos componentes da biomassa. Borél (2018) também relatou em seu trabalho de pirólise do bagaço de malte da redução dos picos desta região com aumento da temperatura.

Já os carvões produzidos na presença de $MgCl_2$ apresentaram reduções menores. Esse fato pode ser atribuído ao acoplamento de grupos CH_3 a átomos diferentes de carbono ou ao anel aromático (SILVERSTEIN *et al.*, 2005) o que pode indicar a presença de compostos aromáticos na estrutura do carvão.

Em aproximadamente 1.700 cm^{-1} observa-se o grupo funcional $C=O$ foi notavelmente reduzido com o aumento da temperatura em ambos os cenários com aditivo e sem o mesmo. Esse resultado evidencia a saída de compostos oxigenados o que pode melhorar o poder calorífico do produto sólido da pirólise.

O pico em aproximadamente 1.550 cm^{-1} refere-se a vibrações de núcleos de compostos aromáticos. A presença desses compostos é identificada na biomassa antes da pirólise e permanece também no carvão produzido. Essa análise indica que o produto sólido apresenta compostos aromáticos, sendo os produtos gerados em temperaturas menores os que podem apresentar maior teor de compostos aromáticos. Por outro lado, o aumento da temperatura de pirólise reduz a intensidade deste pico, o que indica a saída de compostos aromáticos para os voláteis.

Na região de 1440 cm^{-1} observou-se a redução dos picos os quais estão relacionados a deformação angular de grupos CH_2 adjacentes a carbonos carbonílicos. Essa análise pode indicar a saída de grupos carbonílicos como compostos de aldeídos e ésteres.

Os picos na região de 1.020 cm^{-1} podem indicar grupo éter $C-O-C$ com estiramento simétrico. O aumento da temperatura de pirólise e a presença de aditivo causam uma expressiva redução na intensidade dos picos. Essa observação indica a eliminação de grupos oxigenados, o que pode contribuir para redução do teor de oxigênio no carvão e viabiliza a utilização desse produto como combustível.

4.4.3. Gás

Na Tabela 26 são apresentados os efeitos significativos ($p < 0,05$) na geração de gases não condensáveis na pirólise do bagaço de malte. Houve uma formação de aproximadamente 12% em massa de produtos gasosos não condensáveis. Além disso, destaca-se que ambos os fatores investigados foram significativos na formação de gás. É possível notar que maiores temperaturas propiciam a formação de maior quantidade de gases. Nesse sentido, Borél (2018) e Yan *et al.* (2011) relataram que altas temperaturas favorecem reações de gaseificação da biomassa.

Tabela 26 - Avaliação dos efeitos temperatura de pirólise (X_1) e concentração de aditivo (X_2) no rendimento de gases.

Fator	% Gás ($R^2=0,959$)		
	Efeito	Desvio	p
Média	0,1198	0,00416	0,0000
T (L)	0,0326	0,0074	0,0032
T(Q)	-0,0336	0,0110	0,0186
C(L)	-0,0869	0,0074	0,0000

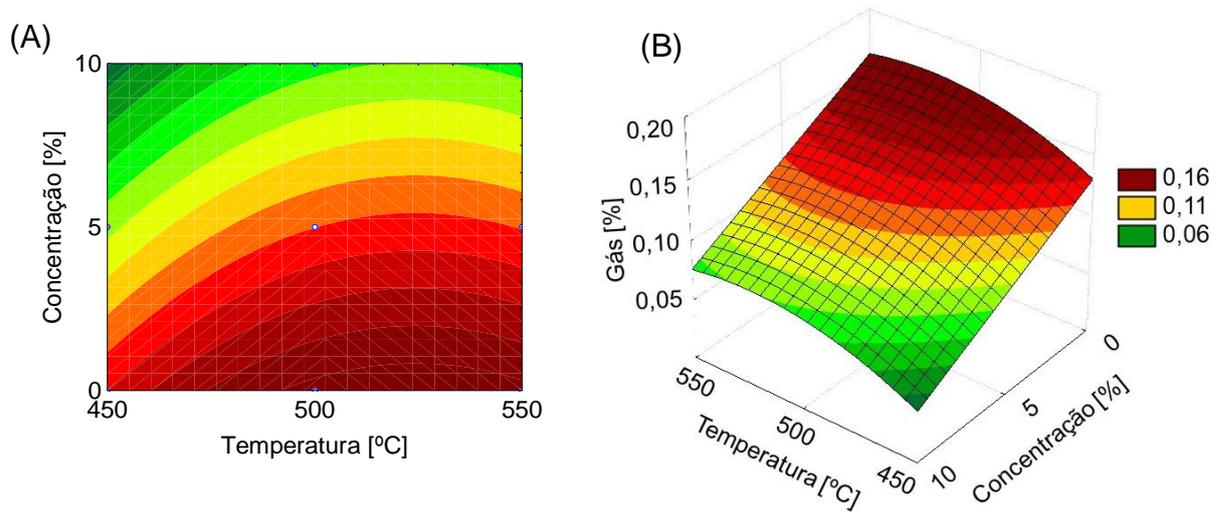
Quanto à adição de $MgCl_2$ no meio reacional da pirólise, destaca-se que o aumento do sal viabilizou a redução de gases não condensáveis. Essa redução pode estar associada a seletividade e aos mecanismos reacionais da pirólise na presença de $MgCl_2$ devido as reações de reticulação. Carvalho (2016) apresentou em seu trabalho resultados que indicaram a seletividade do cloreto de magnésio na pirólise de bagaço de sorgo sacarino.

Dessa forma, o uso do cloreto de magnésio pode ser uma alternativa para reduzir a emissão de gases não condensáveis como dióxido de carbono (CO_2) e monóxido de carbono (CO) presentes no produto gasoso em processos de pirólise.

A Figura 25 apresenta a tendência para formação de gás em função da temperatura e concentração de aditivo na faixa estudada por meio do contorno (A) e da superfície de resposta (B). Na Equação 51 é apresentado o modelo matemático para produção de gás. Observa-se que a máxima formação de gás foi para a pirólise do malte puro, nas maiores temperaturas. É interessante ressaltar que na temperatura de 450 °C, com 10% de $MgCl_2$, foram formados apenas 4,54%, direcionando as reações para formação de carvão e bio-óleo.

$$Gás(\%) = 0,1198 + 0,0163X_1 - 0,0168X_1^2 - 0,0434X_2 \quad (51)$$

Figura 25 – Contorno (A) e superfície de reposta (B) para produção de gás em função da concentração de aditivo e temperatura de pirólise.



5. CONCLUSÃO

Neste trabalho avaliou-se as propriedades físicas e químicas do bagaço de malte, a cinética de degradação térmica dessa biomassa puro e na presença de cloreto de magnésio. Além disso, investigou o processo de pirólise, quanto ao rendimento, em função da concentração de aditivo adicionado a biomassa e da temperatura de pirólise, e por fim caracterizou-se os produtos sólidos e líquidos obtidos.

A análise imediata indicou expressivo teor de voláteis consistente com teor de outras biomassas já empregadas no processo de pirólise, fato que direciona a produção de bio-óleo. A composição elementar mostrou que a biomassa possuía baixa razão O/C e alta razão de H/C, o que sinaliza um alto poder calorífico e poderia conferir boa qualidade ao bio-óleo.

As análises termogravimétricas foram úteis para investigar o comportamento da devolatilização da biomassa durante o processo de pirólise. As curvas DTG apresentaram as temperaturas de degradação máxima para decomposição dos principais componentes do bagaço de malte. Além disso, forneceu informações para realização de ajustes cinéticos por meio do modelo de reação global reparametrizado e para o modelo de reações paralelas independentes reparametrizado.

Os ajustes cinéticos feitos pelo modelo de reação global reparametrizado evidenciaram que a energia de ativação global do bagaço de malte foi em média menor que outras biomassas já empregadas em processos pirolíticos, assim como a presença de cloreto de magnésio teve efeito catalítico do para degradação térmica. Os ajustes baseado em reações paralelas independentes mostraram as faixas de temperatura para degradação dos principais componentes da biomassa, assim como estimou os parâmetros cinéticos de cada subcomponente.

O planejamento experimental a três níveis, avaliou o efeito da temperatura de pirólise e o efeito da presença de $MgCl_2$ no rendimento dos produtos da pirólise: carvão, bio-óleo e gás. Nesse sentido, observou-se que ambas as variáveis foram significativas nos rendimentos. O aumento da temperatura e aumento da

CONCLUSÃO

concentração de sal no meio reacional favoreceu maiores rendimentos de bio-óleo. Ao passo que menores temperaturas e maior disponibilidade de sal viabilizou a produção de carvão. A geração de gás é reduzida também em maiores concentrações de sal e em menores temperaturas.

Os compostos gerados no bio-óleo foram analisados por meio da cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas para a identificação dos principais componentes do bio-óleo. Os resultados mostraram que compostos de ésteres foram as substâncias mais produzidas na pirólise. Além disso, as análises revelaram o potencial do cloreto de magnésio para geração de furfural. Essas observações indicaram a seletividade causada pelo cloreto de magnésio.

Portanto, os resultados obtidos sinalizaram o potencial promissor do bagaço de malte para processo de conversão termoquímico de pirólise para produção de composto químicos com valor agregado, assim como a presença de aditivo apresentou efeito catalítico e favoreceu a seletividade dos produtos gerados no bio-óleo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE JÚNIOR, E. C. DE, MÉNDEZ, M. O. A., COUTINHO, A. DOS R., & FRANCO, T. T. Removal of cyanobacteria toxins from drinking water by adsorption on activated carbon fibers. **Materials Research**, v. 11, n.3, p. 371–380, set. 2008. DOI: <http://doi:10.1590/s1516-14392008000300023>

ALIYU S. AND MUNTARI B. Brewer's spent grain: A review of its potentials and applications. **African Journal of Biotechnology**, v. 10, p. 324-331, jan. 2011. DOI: <http://doi:10.5897/AJBx10.006>

ALVARENGA, Larissa Machado. **Pirólise de resíduos de embalagens cartonadas e seus componentes puros: uma avaliação cinética**. 2013. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2013.

ANTAL JR., M. J.; ALLEN, S. G.; DAI, X.; SHIMIZU, B.; TAM, M. S.; GRONLI, M. Attainment of the theoretical yield of carbon from biomass. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, n.11, p. 4024-4031, nov. 2000. DOI: <http://doi:10.1021/ie000511u>

ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed Porto Alegre (RS): Bookman, 2014. xxii, 922 p.

ASADULLAH, M., ZHANG, S., MIN, Z., YIMSIRI, P., & LI, C.-Z. Effects of biomass char structure on its gasification reactivity. **Bioresource Technology**, v. 101, n.20, p. 7935–7943, out. 2010. DOI: <http://doi:10.1016/j.biortech.2010.05.048>

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 8112: carvão vegetal: análise imediata: método de ensaio**. Rio de Janeiro, 1986.

BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis: practical design and theory**. 2ª. ed. Burlington: Academic Press, 2010. 530 p.

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL - **Matriz Energética Nacional 2018** - Ano Base 2017.

BARCELOS, Kamilla Malverdi. **Análise do Potencial do Leito de Jorro como Reator para Pirólise da Casca de Coco: Estudo Experimental E Simulação Via CFD**. 2016. Dissertação (Mestrado) - Curso de Energia, Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2016.

BATISTA JÚNIOR, R. **Pirólise da Borra de Café: Cinética Química e Operação em Leito Fixo**. 2017. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação Rede Mineira de Química, Universidade Federal do Triângulo Mineiro - UFTM, Uberaba, MG, 2017.

BENSIDHOM, G., BEN HASSEN-TRABELSI, A., ALPER, K., SGHAIRON, M., ZAAFOURI, K., & TRABELSI, I. Pyrolysis of Date palm waste in a fixed-bed reactor: Characterization of pyrolytic products. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 363–369, jan. 2018. DOI: <http://doi:10.1016/j.biortech.2017.09.066>

BÓREL, Lidja Dahiane Menezes Santos. **Estudo de aplicação da pirólise rápida em leito de jorro para valorização de resíduos agroindustriais**. 2018. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia UFU, Uberlândia, MG, 2018.

CARDOSO, C. R., & ATAÍDE, C. H. Micropyrolysis of Tobacco Powder at 500°C: Influence of ZnCl₂ and MgCl₂ Contents on the Generation of Products. **Chemical Engineering Communications**, v. 202, n.4, p. 484–492, out. 2014. DOI: <http://doi:10.1080/00986445.2013.850576>

CARRIER, M., JOUBERT, J.-E., DANJE, S., HUGO, T., GÖRGENS, J., & KNOETZE, J. (HANSIE). Impact of the lignocellulosic material on fast pyrolysis yields and product quality. **Bioresource Technology**, v. 150, p. 129–138, dez. 2013. DOI: <http://doi:10.1016/j.biortech.2013.09.134>

CARVALHO, Wender Santana. **Pirólise rápida do bagaço de sorgo sacarino: Influência da temperatura, de aditivos e de catalisadores**. 2016. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia UFU, Uberlândia. 2016.

CHEN, D., ZHENG, Y., & ZHU, X. In-depth investigation on the pyrolysis kinetics of raw biomass. Part I: Kinetic analysis for the drying and devolatilization stages. **Bioresource Technology**, 131, 40–46, mar. 2013. DOI: <http://doi:10.1016/j.biortech.2012.12.136>

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**, v. 105, p. 251–259, nov. 2015. DOI: <http://doi:10.1016/j.enconman.2015.07.077>

CHEN, W., MCCLELLAND, D. J., AZARPIRA, A., RALPH, J., LUO, Z., & HUBER, G. W. Low temperature hydrogenation of pyrolytic lignin over Ru/TiO₂: 2D HSQC and

¹³C NMR study of reactants and products. **Green Chemistry**, v. 18, n.1, p. 271–281, 2016. DOI: <http://doi:10.1039/c5gc02286j>

CHUN, Y.; SHENG, G.; CHIOU, C.T.; XING, B. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 17, p. 4649-4655, set. 2004. DOI: <https://doi.org/10.1021%2Fes035034w>

CREMASCO, Marco Aurélio. **Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos**. 2. ed. rev. São Paulo (SP): Blucher, 2014. 423 p.

CZERNIK, S., & BRIDGWATER, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. **Energy & Fuels**, v.18, n.2, p. 590–598, mar. 2004. DOI: <http://doi:10.1021/ef034067u>

DIAS, M. DE O., & FALCONI, D. The Evolution of Craft Beer Industry in Brazil. **Journal of Economics and Business**, v.1, n. 4, dez. 2018. DOI: <http://doi:10.31014/aior.1992.01.04.55>

D. FENGEL AND G. WEGENER, Wood—chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin and New York, 1984, 613. DOI: <https://doi.org/10.1002/pol.1985.130231112>

FERREIRA, Nathália de Lima. **Pirólise de biomassa lignocelulósica utilizando diferentes catalisadores para produção de bio-óleo**. 2014. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Minas Gerais UFMG, Belo Horizonte, MG, 2014.

FREITAS, C. M.; SILVÉRIO, B. C.; FRANCO, P. I. B. M.; SANTOS, K. G. Modelo de Reações globais aplicado a cinética da pirólise catalítica de resíduo de malte. In: **ANAIS DO CONG. BRASILEIRO DE ENG. QUÍMICA**, 2016. Anais eletrônicos Campinas. 2018. Disponível em: <<https://proceedings.science/cobeq/cobeq-2016/papers/modelo-de-reacoes-globais-aplicado-a-cinetica-da-pirolise-catalitica-de-residuo-de-malte>> Acesso em: 28 jun. 2019.

García, R., Pizarro, C., Lavín, A. G., & Bueno, J. L. Spanish biofuels heating value estimation. Part I: Ultimate analysis data. **Fuel**, v. 117, p. 1130–1138, jan. 2014. DOI: <http://doi:10.1016/j.fuel.2013.08.048>

GAUR, S. and REED, T. B. An Atlas of Thermal Data for Biomass and Other Fuels, **NREL/TB-433-7965**, 1995.

GRØNLI, M. G., VÁRHEGYI, G., & DI BLASI, C. Thermogravimetric Analysis and Devolatilization Kinetics of Wood. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n.17, p. 4201–4208. Ago. 2002. DOI: <http://doi:10.1021/ie0201157>

HUANG, Y. F., CHIUEH, P. T., KUAN, W. H., & LO, S. L. Pyrolysis kinetics of biomass from product information. **Applied Energy**, v. 110, p. 1–8, out. 2013. DOI: <http://doi:10.1016/j.apenergy.2013.04.034>

IONASHIRO, M. Giolito: **Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**, Giz Editorial: São Paulo, 2005.

KLASS, D.L. **Biomass for renewable energy, fuels and chemicals**. 1° Ed. San Diego: Academic Press. 1998. 651 p.

LOO & KOPPEJAN, J. **The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing**. 2012. DOI: <http://doi:10.4324/9781849773041>

LI, X., STREZOV, V., & KAN, T. Energy recovery potential analysis of spent coffee grounds pyrolysis products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p. 79–87, nov. 2014. DOI: <http://doi:10.1016/j.jaap.2014.08.012>

LI, P., YANG, H., WANG, X., GONG, W., SHAO, J., YANG, Q., & CHEN, H. Effects of acid and metal salt additives on product characteristics of biomass microwave pyrolysis. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 8, n.6, p. 063103, nov. 2016. DOI: <http://doi:10.1063/1.4966696>

LIRA, T. S., SANTOS, K. G., MURATA, V. V., GIANESELLA, M., & BARROZO, M. A. S. The Use of Nonlinearity Measures in the Estimation of Kinetic Parameters of Sugarcane Bagasse Pyrolysis. **Chemical Engineering & Technology**, v. 33, n.10, p. 1699–1705, set. 2010. DOI: <http://doi:10.1002/ceat.201000137>

LIU, D., YU, Y., LONG, Y., & WU, H. Effect of MgCl₂ loading on the evolution of reaction intermediates during cellulose fast pyrolysis at 325 °C. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 35, n.2, p. 2381–2388, 2015. DOI: <http://doi:10.1016/j.proci.2014.05.026>

MANDOTRA, S.K., KUMAR, P., SUSEELA, M.R.; RAMTEKE P.W. Fresh water green microalga *Scenedesmus abundans*: A potential feedstock for high quality biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 156, p. 42–47, mar. 2014. DOI: <http://doi:10.1016/j.biortech.2013.12.127>

MACHADO, Marta Albuquerque. **Produção e Tratamentocatalítico de Bio-Óleo Produzido a Partir da Pirólise do Bagaço de Cana-de-Açúcar**. 2013. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

MARSHALL, A. S. Commercial Application of Pyrolysis Technology in Agriculture. **ASABE Annual International Meeting**, 2014. DOI: <http://doi:10.13031/aim.20141909089>

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. **Bioresource Technology**, v. 83, n.1, p. 47–54, mai. 2002. DOI: [http://doi:10.1016/s0960-8524\(01\)00119-5](http://doi:10.1016/s0960-8524(01)00119-5)

MEDINA, Ana Maria Barbosa. **Estudo da degradação do dietil ftalato por processo eletroquímico com ânodo dimensionalmente estável em sistemas aquosos**. 2016. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2016. DOI: <http://doi:10.11606/d.75.2016.tde-09062016-163907>

MESA, J. M.; ROCHA, J. D.; OLIVARES, E.; BARBOZA, L. A.; BROSSARD, L. E.; BROSSARD JUNIOR, L. E. Pirólise Rápida em Leito Fluidizado: uma Opção para Transformar Biomassa em Energia Limpa. **Revista Analytica**, abr. 2003.

MIRANDA, Mara Rúbia da Silva. **Bagaço do sorgo: estimativa de parâmetros cinéticos e pirólise analítica**. 2011. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

MOHAN, D., PITTMAN,, C. U., & STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848–889, mar. 2006. DOI: <http://doi:10.1021/ef0502397>

MORAIS, S. A. L. DE, NASCIMENTO, E. A. DO, & MELO, D. C. de. Análise da madeira de Pinus oocarpa parte I: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, v. 29, n.3, p. 461–470, jun. 2005. DOI: <http://doi:10.1590/s0100-67622005000300014>

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. de F.; MARCONCINI, J. M. Procedimento para análise lignocelulósica. **Embrapa Agroindústria Tropical**. Documentos. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2011.54 p.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo, Editora, 2002.

MUSSATTO, S. I., FERNANDES, M., ROCHA, G. J. M., ÓRFÃO, J. J. M., TEIXEIRA, J. A., & ROBERTO, I. C. Production, characterization and application of activated carbon from brewer's spent grain lignin. **Bioresource Technology**, v. 101, v.7, p. 2450–2457, abr. 2010. DOI: <http://doi:10.1016/j.biortech.2009.11.025>

NIGAM, P. S. An overview: Recycling of solid barley waste generated as a by-product in distillery and brewery. **Waste Management**, v. 62, p. 255–261, abr.2017. DOI: <http://doi:10.1016/j.wasman.2017.02.018>

OLIVEIRA, Thiago José Pires, **Pirólise rápida de casca de soja: desenvolvimento do reator de leito fluidizado, análise do bio-óleo e do vapor obtido na pirólise analítica**. 2015. 181 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

PACIONI, Tatiana Ramos. **GASEIFICAÇÃO DE BIOCHARS DE BAGAÇO DE MAÇÃ E DE BORRA DE CAFÉ COM CO₂: ESTUDO CINÉTICO**. 2013. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

PEREZ, J., MUNOZ-DORADO, J., DE LA RUBIA, T., MARTINEZ, J. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. **International Microbiology**, v. 5, n.2, p. 53-63, abr. 2002. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10123-002-0062-3>

PIMENTEL, Felipe Santos. **Co-pirólise de casca de café e polietileno de baixa densidade**. 2019. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Energia, Universidade Federal do Espírito Santo UFES, São Mateus, ES, 2019.

Poletto, M., Dettenborn, J., Pistor, V., Zeni, M., & Zattera, A. J. Materials produced from plant biomass: Part I: evaluation of thermal stability and pyrolysis of wood. **Materials Research**, v. 13, n. 3, p. 375–379, set. 2010. DOI: <http://doi:10.1590/s1516-14392010000300016>

PÜTÜN, A. E., APAYDIN, E., & PÜTÜN, E. Bio-oil production from pyrolysis and steam pyrolysis of soybean-cake: product yields and composition. **Energy**, v. 27, n.7, p. 703–713, jul. 2002. DOI: [http://doi:10.1016/s0360-5442\(02\)00015-4](http://doi:10.1016/s0360-5442(02)00015-4)

REINOLD, M.R. **Manual Prático de Cervejaria**, 1. ed. São Paulo: ADEN Editora e Comunicações Ltda, 1997. 214 p.

RAMÍREZ-GÓMEZ, Á., GALLEGO, E., FUENTES, J. M., GONZÁLEZ-MONTELLANO, C., & AYUGA, F. Values for particle-scale properties of biomass briquettes made from agroforestry residues. **Particuology**, v. 12, p. 100–106. Fev. 2014. DOI: <http://doi:10.1016/j.partic.2013.05.007>

RIBEIRO, K. L. S. **Caracterização do bio-óleo da pirólise de eucalyptus sp. por micro-ondas em diferentes condições operacionais e seu potencial para uso**

energético. 2016. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto. 2016.

RIBEIRO, P. R., CARVALHO, J. R. M., GERIS, R., QUEIROZ, V., & FASCIO, M. Furfural - da biomassa ao laboratório de química orgânica. **Química Nova**, v.35, n.5, p. 1046–1051, 2012. DOI: <http://doi:10.1590/s0100-40422012000500033>

RODRIGUES, L. A.; RIBEIRO, L. A. S.; THIM, G. P., FERREIRA, R. R.; ALVAREZ-MENDEZ, M. O., COUTINHO, A. R. Activated carbon derived from macadamia nut shells: an effective adsorbent for phenol removal. **Journal of Porous Materials**, v.. 20, p. 619-627, 2013. DOI: <http://doi:10.1007/s10934-012-9635-5>

SANTANA JÚNIOR, J. A. **Decomposição térmica da casca de soja pura e misturada com NaCl, MgCl₂ e ZnCl₂**. 2013. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia UFU, Uberlândia. 2013.

SANTIAGO, Bárbara Luiza Silva. **Avaliação do tratamento alcalino do bagaço de malte e seu efeito sobre a bioconversão das frações açucaradas em etanol**. 2013. Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013. DOI: <http://doi:10.11606/d.97.2016.tde-14092016-163033>

SANTOS, M.; JIMÉNEZ, J.J.; BARTOLOMÉ, B.; GÓMEZ-CORDOVÉS, C.; DEL NOZAL, M.J. Variability of brewer's spent grain within a brewery. **Food Chemistry**, v.80, p.17-21, 2003.

SANTOS, Kássia Graciele dos. **Aspectos Fundamentais da Pirólise de Biomassa em Leito de Jorro: Fluidodinâmica e Cinética do Processo**. 2011. 261 f. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

SANTOS, Nadiene Aparecida do Vale. **Pirólise rápida de coprodutos do processo produtivo do biodiesel: efeito das condições de pirólise e caracterização dos produtos**. 2013. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

SHIMADA, N., KAWAMOTO, H., & SAKA, S. Solid-state hydrolysis of cellulose and methyl α - and β -d-glucopyranosides in presence of magnesium chloride. **Carbohydrate Research**, v. 342, n.10, p. 1373–1377, jul. 2007. DOI: <http://doi:10.1016/j.carres.2007.04.009>

SHIMADA, N., KAWAMOTO, H., & SAKA, S. Different action of alkali/alkaline earth metal chlorides on cellulose pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 81, n.1, p. 80–87, jan. 2008. DOI: <http://doi:10.1016/j.jaap.2007.09.005>

SILVERSTEIN, R. M. ; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7.ed. Rio de Janeiro-RJ:LTC, 2015. 490 p.

STEFANIDIS, S. D., KALOGIANNIS, K. G., ILIOPOULOU, E. F., MICHAILOF, C. M., PILAVACHI, P. A., & LAPPAS, A. A. A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 143–150, jan. 2014. DOI: <http://doi:10.1016/j.jaap.2013.10.013>

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5 ed. Bookman, 2002.

VÁSQUEZ, M. P., DA SILVA, J. N. C., DE SOUZA, M. B., & PEREIRA, N. Enzymatic Hydrolysis Optimization to Ethanol Production by Simultaneous Saccharification and Fermentation. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, p. 141–153, 2007. DOI: http://doi:10.1007/978-1-60327-181-3_13

WAN, Y., CHEN, P., ZHANG, B., YANG, C., LIU, Y., LIN, X., & RUAN, R. Microwave-assisted pyrolysis of biomass: Catalysts to improve product selectivity. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.86 n.1, p. 161–167, set. 2009. DOI: <http://doi:10.1016/j.jaap.2009.05.006>

XAVIER, Thiago Padovani. **Contribuições para a pirólise da casca de macadâmia em leite de Jorro Cônico**. 2016. 160 f. Tese (Doutorado) – UFU- Uberlândia, 2016.

XUE, X., PAN, Z., ZHANG, C., WANG, D., XIE, Y., & ZHANG, R. Segmented catalytic co-pyrolysis of biomass and high-density polyethylene for aromatics production with MgCl₂ and HZSM-5. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 134, p. 209–217, set. 2018. DOI: <http://doi:10.1016/j.jaap.2018.06.010>

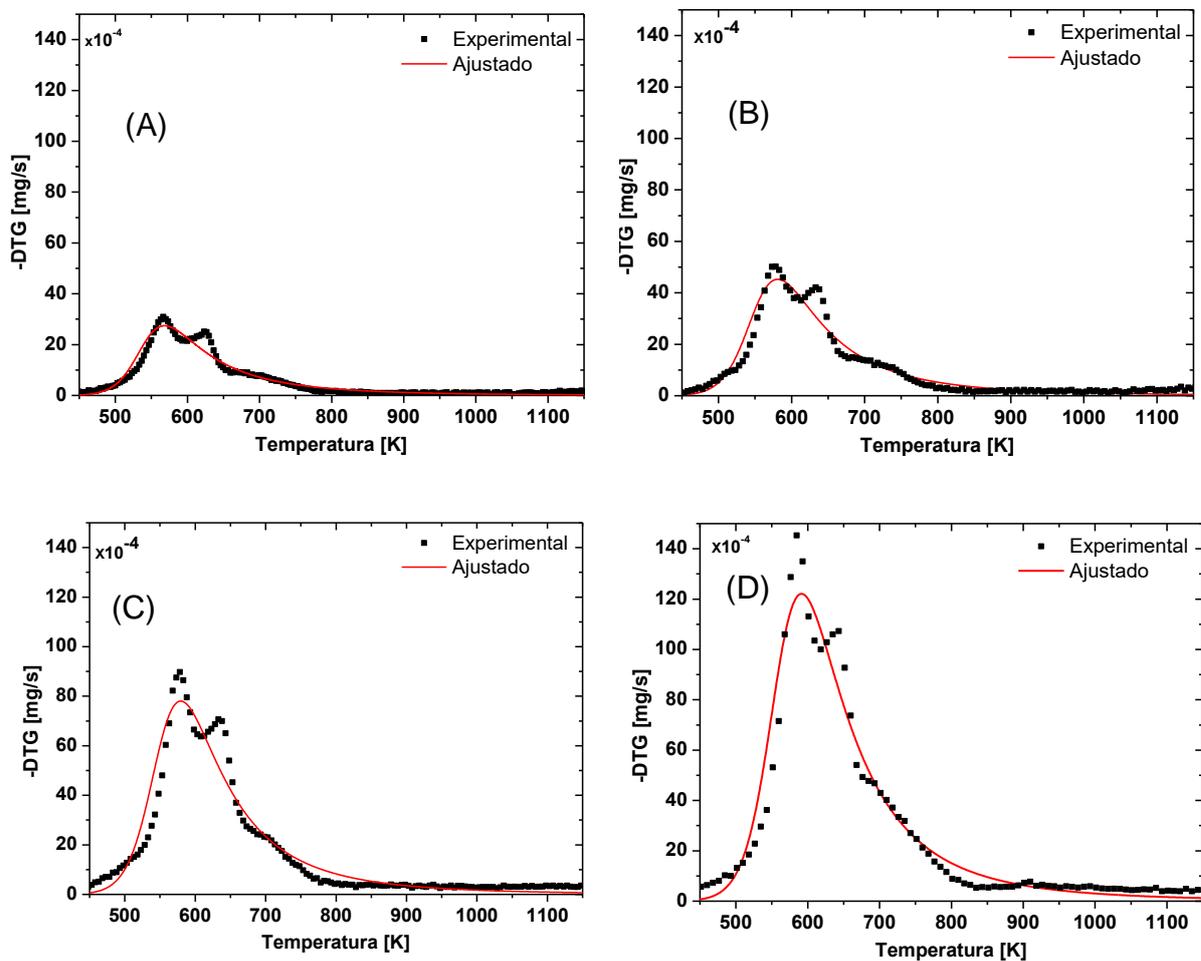
YEO, J. Y., CHIN, B. L. F., TAN, J. K., & LOH, Y. S. Comparative studies on the pyrolysis of cellulose, hemicellulose, and lignin based on combined kinetics. **Journal of the Energy Institute**, v. 92, n.1, p. 27–37, fev. 2019. DOI: <https://doi:10.1016/j.joei.2017.12.003>

ZANZI, R., SJÖSTRÖM, K., & BJÖRNBOM, E. Rapid high-temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor. **Fuel**, v. 75, n.5, p. 545–550, abr. 1996. DOI: [http://doi:10.1016/0016-2361\(95\)00304-5](http://doi:10.1016/0016-2361(95)00304-5)

APÊNDICE A

Na Figura A.1 são apresentadas as curvas ajustadas e experimentais para os ajustes cinéticos com as taxas de aquecimento de 10, 20, 30 e 50 K/min de acordo com os modelos de reação global reparametrizado.

Figura A.1 – Curvas DTG experimentais e ajustadas para o modelo de reação global reparametrizado sob taxas de: 10 (A), 20 (B), 30 (C) e 50 (D) K/min.



Na Figura A.2 são apresentadas as curvas experimentais da DTG e as curvas para degradação térmica de cada subcomponente de acordo o modelo de reações paralelas independentes reparametrizado para taxas de 10 (A), 20 (B), 30 (C) e 50 (D) K/min.

Figura A.2 – Curvas DTG experimentais e ajustadas para reações paralelas independentes reparametrizado sob taxas de: 10 (A), 20 (B), 30 (C) e 50 (D) K/min.

