



**UnB**

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Síntese de Catalisadores a partir de Biomassas Residuais e sua Aplicação na  
Produção de Biocombustíveis**

Rafael Benjamin Werneburg Evaristo

Orientadora: Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Grace Ferreira Ghesti

Co-orientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo

Brasília, DF

2018

**Síntese de Catalisadores a partir de Biomassas Residuais e sua Aplicação na  
Produção de Biocombustíveis**

RAFAEL BENJAMIN WERNEBURG EVARISTO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade de Brasília como parte do requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Grace Ferreira Ghesti

Co-orientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo

Brasília

2018

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação do (a) aluno (a) **Rafael Benjamin Werneburg Evaristo**, matrícula nº **17/0093786**, intitulada “***Síntese de Catalisadores a partir de Biomassas Residuais e sua Aplicação na Produção de Biocombustíveis***”, apresentada no (a) CDT da Universidade de Brasília (UnB) em 10 de agosto de 2018.

Prof.<sup>a</sup> Dra. Grace Ferreira  
Ghesti Presidente de Banca  
(IQ/UnB)

Dra. Adriana Linhares  
Drummond Membro Titular  
(IFB)

Prof.<sup>a</sup> Dra. Sarah Silva Brum  
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof.<sup>a</sup> Dra. Andréia Alves  
Costa Membro Suplente (FGA  
/UnB)

Em 10 de agosto de 2018.

*Dedico este trabalho aos meus pais, Cecília e Clerton,  
e a minha irmã, Maria Luiza.*

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a toda minha família por todo suporte nessa trajetória, por acreditarem nesta árdua caminhada que é fazer ciência neste país. Além disso, grato por tê-los ao meu lado e me incentivarem a seguir meus sonhos.

A Lívia, Maria Carollina, Marília e Paula por serem amigas incríveis e sempre estarem ao meu lado.

Ao movimento escoteiro que me proporciona a tantos anos incríveis aprendizados e experiências. Meus agradecimentos a todos os chefes, jovens e colegas que contribuíram para que eu seja a pessoa que sou hoje.

Aos amigos que fiz na UnB meu muito obrigado por todos os momentos que passamos juntos. Em especial, aos meu amigos do Laboratório, Fernanda, Daniel, Diogo, Cássia, Raíssa, Elyane, Rayssa, Bernardo, Matheus, Ingrid e Graziella.

As minhas queridas companheiras de mestrado, sem vocês isso tudo seria diferente, Viviane e Isabella, obrigado por tudo, em todos os aspectos da nossa amizade. E a Munique, que já sabe o quanto eu a admiro, meus agradecimentos por me dar suporte nas nossas vidas de pós-graduação, mas mais do que isso por toda a amizade.

A Ruana e Francisco do Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC/UnB) pelo apoio com o reator da Usina.

Ao Laboratório de Geocronologia da UnB, na figura da técnica Luciana, pelas análises de MEV.

A Embrapa Agroenergia, na figura do analista Diogo, pelas análises realizadas nas instalações da unidade.

Ao Laboratório de Difractometria de Raios X do Instituto de Geociências da UnB, na figura do técnico Rafael, pelas análises de DRX.

Aos alunos Linconl e Vilson da Faculdade do Gama (FGA/UnB) pelas análises de TG.

A Central Analítica do Instituto de Química da UnB pela estrutura necessária para realização das análises instrumentais deste trabalho.

A Stadt Cervejaria pelo fornecimento do bagaço da produção de cerveja utilizado como matéria-prima neste trabalho.

Ao meu co-orientador, Julio, por todos os ensinamentos e suporte para realização deste mestrado e por ter contribuído de forma significativa na minha vida como cientista.

A minha orientadora, Grace, por toda paciência, suporte, conversas e discussões que me enriquecem todos os dias enquanto profissional, por ser um exemplo não só de professora, mas um exemplo de pessoa, meus mais sinceros agradecimentos.

A FAP-DF pelo auxílio financeiro fornecido para participação de eventos científicos para divulgação dos estudos desenvolvidos neste trabalho.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado para realização deste trabalho.

Títulos são conquistas importantes, marcam nossas vidas, mas mais do que isso, o que fica é a vontade de partilhar todo o conhecimento adquirido e agradecer as pessoas que entram em nossas vidas e as deixam um pouco mais felizes.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para minha formação pessoal e profissional, meu muito obrigado.

“Nesse mundo poucas coisas são certas; Amor, sorte, morte, a vida que se leva; Do sul para o norte, da Ásia à América; Se errar é humano, o erro te liberta”.

*Bate a Poeira – Karol Conka*

## SUMÁRIO

|  |             |
|--|-------------|
| <b>LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS.....</b>  | <b>x</b>    |
| <b>LISTA DE FIGURAS.....</b>   | <b>xi</b>   |
| <b>LISTA DE TABELAS.....</b>   | <b>xiii</b> |
| <b>RESUMO.....</b>   | <b>xv</b>   |
| <b>ABSTRACT .....</b>  | <b>xvi</b>  |
| <b>Capítulo 1 : Referencial Teórico e Objetivos .....</b>  | <b>1</b>    |
| <b>1 Introdução .....</b>  | <b>1</b>    |
| <b>1.1 Biomassa: uma alternativa às matérias-primas de origem fóssil.....</b>                              | <b>1</b>    |
| 1.1.1 Processos de conversão de biomassa .....   | 5           |
| <b>1.2 Bicomcombustíveis .....</b>   | <b>7</b>    |
| 1.2.1 Biodiesel .....  | 9           |
| <b>1.3 Objetivos .....</b>   | <b>15</b>   |
| 1.3.1 Gerais .....   | 15          |
| 1.3.2 Específicos .....  | 15          |
| 1.3.3 Esquema de delineamento do trabalho .....  | 15          |
| <b>Capítulo 2 : Craqueamento térmico do Alcatrão derivado da Gaseificação de Biomassa .....</b>            | <b>17</b>   |
| <b>2 Introdução .....</b>  | <b>17</b>   |
| <b>2.1 Pirólise.....</b>   | <b>17</b>   |
| <b>2.2 Gaseificação .....</b>  | <b>18</b>   |
| <b>2.3 Materiais e Métodos .....</b>   | <b>21</b>   |
| 2.3.1 Materiais .....  | 21          |
| 2.3.2 Gaseificação.....  | 21          |
| 2.3.3 Obtenção do carvão a partir do alcatrão pelo Craqueamento Térmico.                                   | 22          |
| <b>2.4 Técnicas de caracterização .....</b>  | <b>24</b>   |
| 2.4.1 Análise Elementar (CHN e FRX/EDX).....   | 24          |
| 2.4.2 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV).....  | 24          |
| 2.4.3 Análises Térmicas (TG/DTG/DTA) .....   | 24          |
| <b>2.5 Resultados e Discussão.....</b>   | <b>24</b>   |
| 2.5.1 Caracterização do produto do Craqueamento do Alcatrão .....  | 24          |
| <b>2.6 Conclusões.....</b>   | <b>28</b>   |
| <b>Capítulo 3 : Bagaço da produção de Cerveja: Caracterização e Pirólise para produção de carvão .....</b> | <b>29</b>   |
| <b>3 Introdução .....</b>  | <b>29</b>   |

|  |  |           |
|--|--|-----------|
| <b>3.1</b>   | <b>Agroindústria e seus resíduos: produção de cerveja.....</b>               | <b>29</b> |
| <b>3.2</b>   | <b>Materiais e Métodos .....</b>   | <b>33</b> |
| 3.2.1  | Materiais .....  | 33        |
| 3.2.2  | Prospecção tecnológica.....  | 34        |
| 3.2.3  | Bagaço de malte da produção de cerveja.....                                  | 35        |
| 3.2.4  | Técnicas para caracterização dos bagaços da produção de cerveja .....        | 36        |
| 3.2.5  | Obtenção do carvão a partir da pirólise do bagaço da produção de<br>cerveja  | 41        |
| 3.2.6  | Técnicas de caracterização.....  | 42        |
| <b>3.3</b>   | <b>Resultados e Discussão.....</b>   | <b>43</b> |
| 3.3.1  | Prospecção Tecnológica sobre o Bagaço da produção de Cerveja .....           | 43        |
| 3.3.2  | Caracterização dos Bagaços da produção de Cerveja.....                       | 46        |
| 3.3.3  | Caracterização do produto da pirólise dos bagaços da produção de<br>Cerveja  | 59        |
| <b>3.4</b>   | <b>Conclusões.....</b>   | <b>65</b> |
| <b>Capítulo 4 : Síntese de carvões ácidos e sua aplicação na produção de biodiesel... 67</b> |  |           |
| <b>4</b>   | <b>Introdução .....</b>  | <b>67</b> |
| <b>4.1</b>   | <b>Materiais Carbonáceos .....</b>   | <b>67</b> |
| 4.1.1  | Catalisadores sulfonados a base de carbono .....                             | 68        |
| <b>4.2</b>   | <b>Materiais e Métodos .....</b>   | <b>71</b> |
| 4.2.1  | Materiais .....  | 71        |
| 4.2.2  | Preparação dos materiais sulfonados .....                                    | 72        |
| 4.2.3  | Técnicas de caracterização.....  | 72        |
| 4.2.4  | Reações para produção de biocombustíveis .....                               | 73        |
| 4.2.5  | Análise por Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H (RMN de 1H)..... | 74        |
| <b>4.3</b>   | <b>Resultados e Discussão.....</b>   | <b>74</b> |
| 4.3.1  | Catalisador sulfonado a partir do Alcatrão .....                             | 74        |
| 4.3.2  | Catalisador Sulfonado a partir do Bagaço da produção de Cerveja.....         | 77        |
| <b>4.4</b>   | <b>Aplicação nas reações.....</b>  | <b>82</b> |
| 4.4.1  | Reação de Esterificação .....  | 83        |
| 4.4.2  | Reação de Transesterificação.....  | 84        |
| <b>4.5</b>   | <b>Conclusões.....</b>   | <b>85</b> |
| <b>Referências .....</b>   |  | <b>87</b> |
| <b>ANEXO I .....</b>   |  | <b>91</b> |

## LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

|                       |  |
|-----------------------|--|
| AGL's                 | Ácidos Graxos Livres   |
| ANP                   | Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis                              |
| ASTM                  | American Society for Testing and Materials (Sociedade Americana para Testes e Materiais) |
| CHN                   | Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio                                    |
| mol/L                 | Concentração molar   |
| DRX                   | Difração de Raios X  |
| EE                    | Ésteres etílicos   |
| EM                    | Ésteres metílicos  |
| FRX/EDX               | Fluorescência de Raios X por energia dispersiva  |
| GEE                   | Gases do efeito estufa   |
| g                     | Gramas   |
| °C                    | Graus Celsius  |
| h                     | Horas  |
| iNDC                  | intended Nationally Determined Contribution  |
| FTIR                  | Infravermelho com Transformada de Fourier  |
| INPI                  | Instituto Nacional da Propriedade Industrial   |
| mL                    | Militros   |
| min                   | Minutos  |
| NBR                   | Norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas  |
| cm <sup>-1</sup>      | Número de onda   |
| PCS                   | Poder calorífico Superior  |
| pH                    | Potencial de hidrogênio  |
| m/m                   | Razão mássica  |
| v/v                   | Razão volumétrica  |
| RMN de <sup>1</sup> H | Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H  |
| rpm                   | Rotações por minuto  |
| s                     | Segundos   |
| TG                    | Termogravimetria   |
| DTG                   | <i>Termogravimetria Derivada</i>   |
| TAG                   | Triacilglicerídeos   |

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1.1 - Representação da estrutura de biomassas lignocelulósicas (adaptado). .....   | 4  |
| Figura 1.2 - Evolução da produção brasileira anual de biodiesel (m <sup>3</sup> ) (adaptado).....   | 8  |
| Figura 1.3 - Reação de transesterificação para produção de biodiesel (adaptado).....  | 10 |
| Figura 1.4 - Mecanismo de reação de transesterificação por catálise ácida. ....   | 12 |
| Figura 1.5 - Esquema das principais rotas experimentais realizadas neste trabalho. ....   | 16 |
| Figura 2.1 - Composição geral do alcatrão produzido a partir de biomassa (adaptado). 20   |    |
| Figura 2.2 - Modelo do gaseificador de leito fixo do tipo contracorrente utilizado para o experimento. ....   | 22 |
| Figura 2.3 - Esquema do sistema utilizado para o craqueamento térmico. (1) Manta térmica (2) Balão de 3 vias (reacional) (3) Termômetro (4) Condensador (5) Balão coletor de produto condensado. ....   | 23 |
| Figura 2.4 - Espectro de infravermelho do alcatrão da gaseificação do eucalipto (AE – Alcatrão Eucalipto) e do carvão derivado do craqueamento (CA – Carvão derivado do Alcatrão). ....   | 25 |
| Figura 2.5 - Curvas termogravimétricas (TG) e Derivadas das curvas termogravimétricas (DTG) em Ar sintético do alcatrão (AE – Alcatrão Eucalipto) e do carvão derivado do craqueamento do alcatrão (CA – Carvão derivado do Alcatrão). ...  | 27 |
| Figura 3.1 - Produção nacional de cerveja (milhões de hectolitros/ano).....   | 29 |
| Figura 3.2 - Etapas do processo de produção de cerveja até a separação dos grãos gastos da cerveja ou bagaço de malte (adaptado).....   | 31 |
| Figura 3.3 - Número famílias de patentes por ano de publicação ( <i>spent and grains</i> ) (os dados de 2018 contam as patente publicadas até Março/2018).....  | 44 |
| Figura 3.4 - Domínios tecnológicos em relação ao número de patentes na área ( <i>spent and grains</i> ).....  | 44 |
| Figura 3.5 - Número de patentes por ano ( <i>brewing and process and residu*</i> ) (os dados de 2018 contam as patente publicadas até Março/2018). ....   | 45 |
| Figura 3.6 - Domínios tecnológicos em relação a quantidade de famílias de patentes na área ( <i>brewing and process and residu*</i> ).....  | 46 |
| Figura 3.7 - Espectro de infravermelho dos bagaços da produção de cerveja (BC – Bagaço 100% malte de cevada, BM – Bagaço malte de cevada + milho, BMt – Bagaço malte de cevada + milho e BS – Bagaço malte de cevada + trigo sarraceno). ....   | 47 |
| Figura 3.8 - Difratoogramas de Raios X dos bagaços (BC – Bagaço 100% malte de cevada, BM – Bagaço malte de cevada + milho, BMt – Bagaço malte de cevada + milho e BS – Bagaço malte de cevada + trigo sarraceno) e da celulose microcristalina (CM). ....   | 53 |
| Figura 3.9 - Modelo de difratograma de Raios X para a celulose (adaptado). ....   | 54 |
| Figura 3.10 - Curvas termogravimétricas (TG) e derivadas das curvas termogravimétricas (DTG) em Ar sintético dos bagaços: BC – Bagaço 100% malte de cavada (1), BM – Bagaço malte de cevada + milho (2), BMt – Bagaço malte de cevada + milho (3) e BS – Bagaço malte de cevada + trigo sarraceno (4). .... | 56 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 3.11 - Curvas termogravimétricas (TG) e derivadas da curva termogravimétrica (DTG) em Ar sintético das amostras de referência: CM – Celulose microcristalina (1) e Am – Amido (2). .....  | 58 |
| Figura 3.12 - Espectro de infravermelho comparando os produtos da pirólise dos bagaços (CBC – Carvão derivado de BC, CBM – Carvão derivado de BM, CBMt – Carvão derivado de BMt e CBS – Carvão derivado de BS) e os bagaços (BC – Bagaço 100% malte de cevada, BM – Bagaço malte de cevada + milho, BMt – Bagaço malte de cevada + milheto e BS – Bagaço malte de cevada + trigo sarraceno)..... | 61 |
| Figura 3.13 - Espectro de infravermelho comprando os produtos da pirólise das amostras de referência (CC – Carvão derivado de CM e CAm – Carvão derivado de Am) e as amostras puras (CM – Celulose microcristalina e Am – Amido). .....  | 62 |
| Figura 3.14 - Curvas termogravimétricas (TG) e derivadas da curva termogravimétrica (DTG) em Ar sintético dos carvões derivados dos bagaços da produção de cerveja: CBC – Carvão derivado de BC (1), CBM – Carvão derivado de BM (2), CBMt – Carvão derivado de BMt (3) e CBS – Carvão derivado de BS (4). .....   | 64 |
| Figura 3.15 - Curvas termogravimétricas (TG) e derivadas da curva termogravimétrica (DTG) em Ar sintético dos carvões derivados das amostras de referência: CC – Carvão derivado de CM (1) e CAm – Carvão derivado de Am (2). .....  | 65 |
| Figura 4.1 - Mecanismo de preparação de material carbonáceo sulfonado.....   | 69 |
| Figura 4.2 - Estrutura proposta de modelo de catalisador sulfonado a base de carbono derivado de biomassa (adaptado). .....  | 69 |
| Figura 4.3 - Espectro de infravermelho do carvão derivado do alcatrão (CA) e do carvão derivado do alcatrão após sulfonação (CsA). .....   | 75 |
| Figura 4.4 - Curvas termogravimétrica (TG) e derivadas das curvas termogravimétricas (DTG) do carvão do alcatrão (CA) e do carvão do alcatrão após sulfonação (CsA). ....  | 76 |
| Figura 4.5 - Espectros de infravermelho dos carvões derivados do bagaço da produção de cerveja (CBC) e das amostras de referência (CC e CAm) antes e depois da sulfonação: CBC-CsBC , CC-CsC e CAm-CsAm. ....  | 78 |
| Figura 4.6 - Curvas termogravimétricas (TG) e derivadas das curvas termogravimétricas (DTG) dos carvões do bagaço da produção de cerveja (CBC) e dos carvões das amostras de referência (CC e CAm) antes e depois da sulfonação: CBC-CsBC, CC-CsC e CAm-CsAm. ....   | 80 |
| Figura 4.7 - Micrografia do carvão sulfonado derivado de BC (CsBC) e análise qualitativa por EDS. ....   | 82 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 2.1 - Nome das amostras do alcatrão e carvão derivado e respectivas siglas.....   | 23 |
| Tabela 2.2 - Dados de análise elementar do carvão derivado do craqueamento do alcatrão (CA) e comparação com dados da literatura.....  | 28 |
| Tabela 3.1 - Nome das amostras dos bagaços da produção de cerveja e das amostras de referência e respectiva siglas. ....   | 35 |
| Tabela 3.2 - Nome das amostras dos carvões após pirólise e respectiva siglas. ....   | 42 |
| Tabela 3.3 - Análise elementar dos bagaços da produção de cerveja (BC – Bagaço 100% malte de cevada, BM – Bagaço malte de cevada + milho, BMt – Bagaço malte de cevada + milho e BS – Bagaço malte de cevada + trigo sarraceno) e das amostras de referência (CM – Celulose microcristalina e Am -Amido). ....   | 48 |
| Tabela 3.4 - Dados da análise imediata dos bagaços da produção de cerveja estudados (BC – Bagaço 100% malte de cevada, BM – Bagaço malte de cevada + milho, BMt – Bagaço malte de cevada + milho e BS – Bagaço malte de cevada + trigo sarraceno). ....  | 49 |
| Tabela 3.5 - Dados de composição dos bagaços da produção de cerveja estudados (BC – Bagaço 100% malte de cevada, BM – Bagaço malte de cevada + milho, BMt – Bagaço malte de cevada + milho e BS – Bagaço malte de cevada + trigo sarraceno). ....  | 51 |
| Tabela 3.6 - Índice de cristalinidade (IC) para os bagaços da produção de cerveja (BC – Bagaço 100% malte de cevada, BM – Bagaço malte de cevada + milho, BMt – Bagaço malte de cevada + milho e BS – Bagaço malte de cevada + trigo sarraceno), celulose microcristalina (amostra de referência) e comparação com a literatura. ....  | 55 |
| Tabela 3.7 - Valores de poder calorífico superior (PCS) para as amostras de bagaço de cerveja: BC – Bagaço 100% malte de cevada, BM – Bagaço malte de cevada + milho, BMt – Bagaço de malte de cevada + milho e BS – Bagaço de malte de cevada + trigo sarraceno. ....   | 59 |
| Tabela 3.8 - Rendimento mássico (%m/m) do processo de pirólise dos bagaços da produção de cerveja (BC – Bagaço 100% malte de cevada, BM – Bagaço malte de cevada + milho, BMt – Bagaço malte de cevada + milho e BS – Bagaço malte de cevada + trigo sarraceno), da celulose (CM) e do amido (Am) em comparação com o rendimento mássico estimado através da análise termogravimétrica. .... | 60 |
| Tabela 3.9 - Análise elementar dos carvões derivados dos bagaços (CBC – Carvão derivado de BC, CBM – Carvão derivado de BM, CBMt – Carvão derivado de BMt e CBS – Carvão derivado de BS) e dos carvões das amostras de referência (CC – Carvão derivado de CM e CAm – Carvão derivado de Am). ....   | 63 |
| Tabela 4.1 - Nome das amostras após sulfonação dos carvões e respectiva siglas. ....   | 72 |
| Tabela 4.2 - Análises elementares de CHN e FRX/EDX dos carvão do alcatrão antes (CA) e após a sulfonação (CsA). ....   | 76 |
| Tabela 4.3 - Análises elementares de CHN e FRX/EDX dos carvões sulfonados das amostras de referência (CsC e CsAm) e do carvão sulfonado derivado do bagaço 100% malte de cevada (CsBC). ....   | 79 |
| Tabela 4.4 - Densidade ácida dos carvões sulfonados em comparação com a literatura. ....   | 81 |

|   |    |
|---|----|
| Tabela 4.5 - Valores de conversão (%) para a esterificação de ácido oleico utilizando o catalisador sulfonado derivado alcatrão (CsA).....    | 83 |
| Tabela 4.6 - Valores de conversão (%) para a transesterificação de óleo de soja utilizando o catalisador sulfonado derivado do alcatrão. .... | 84 |

## RESUMO

A utilização de biomassa vem trazendo novas perspectivas quanto à produção de energia renovável. Os biocombustíveis, por sua vez, fazem parte de um setor importante nesse contexto, pois apresentam efeito significativo na redução das emissões de gases do efeito estufa (GEE). Os processos de conversão das biomassas compreendem uma variedade de rotas e técnicas, possibilitando, dessa forma, a geração de diversos produtos. Nessa perspectiva, a procura de biomassas com baixo custo e grande disponibilidade são essenciais para se pensar em processos que favoreçam a produção de bioenergia em larga escala. Os resíduos agroindustriais enquadram-se nessa descrição, uma vez que são originários de um setor altamente produtivo nacionalmente, como por exemplo, da indústria cervejeira que produz, para cada 100 L de cerveja, de 14 a 20 Kg de bagaço (seja de origem de malte ou de adjuntos) gerando, assim, grandes quantidades de resíduos. A produção de biocombustíveis a partir de biomassas residuais, mesmo com bases na sustentabilidade e reaproveitamento de recursos, também pode gerar subprodutos, como é o caso dos processos de gaseificação, onde o alcatrão, subproduto constituído essencialmente por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, pode causar entupimento e incrustações nos equipamentos diminuindo a eficiência do processo. Desta forma, duas vertentes foram executadas neste trabalho: a primeira, pelo craqueamento térmico do alcatrão, obtendo, assim, uma fase líquida (bio-óleo) e uma fase sólida (carvão); e a segunda, pela utilização dos bagaços da produção de cerveja para obtenção de carvão (*biochar*) por meio da pirólise. Ambos os produtos sólidos foram submetidos ao processo de sulfonação para inserção de grupos ácidos ( $-SO_3H$ ) em sua estrutura. A efetividade das sulfonações foi comprovada por diversas técnicas analíticas, dentre elas a análise elementar, mostrando um acréscimo de até 100 vezes a quantidade de enxofre com relação ao material antes do procedimento. O carvão sulfonado do alcatrão foi, então, aplicado como catalisador heterogêneo nas reações de esterificação de ácido oleico e transesterificação de óleo de soja. Ambas as reações atingiram 100% de conversão com os 2 alcoóis testados (metanol e etanol).

**Palavras-chave:** Biomassa, Alcatrão, Bagaço da produção de cerveja, Processos Termoquímicos, Catálise Heterogênea, Biodiesel.

## ABSTRACT

The use of biomass has brought new perspectives on the renewable energy production. Biofuels, in turn, are part of an important sector in this context since they have a significant effect on the reduction of greenhouse gas (GHG) emissions. The biomass conversion processes embrace a variety of routes and techniques thus enabling the generation of various products. In this perspective, the demand for biomass with low cost and high availability is essential to think of bioenergy production on a large scale. Agro-industrial wastes fall within this description, since they originate in a highly productive sector nationally. For example, the brewing industry produces for each 100 L of beer an amount of 14 to 20 kg of bagasse (whether of malt origin or adjuncts) generating large quantities of waste. The production of biofuels from residual biomasses, even though based on sustainability and reuse of resources, can also generate by-products such as gasification processes where tar, a by-product consisting essentially of polycyclic aromatic hydrocarbons, can cause clogging and incrustations in equipment, reducing process efficiency. In this way, two strands were executed in this work: the first one by the thermal cracking of the tar, obtaining a liquid phase (bio-oil) and a solid phase (coal); and the second one for using bagasse from beer production to obtain coal (*biochar*) by pyrolysis. Both solid products were subjected to the sulphonation process for the insertion of acidic groups ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) into their structure. The effectiveness of the sulfonations were proven by several analytical techniques including elemental analysis showing an increase of up to 100 times the amount of sulfur in relation to the material before sulfonation. The sulfonated coal derived from tar was then applied as a heterogeneous catalyst in the oleic acid esterification and soybean oil transesterification, both reactions reached 100% conversion with the two alcohols tested (methanol and ethanol).

**Keywords:** Biomass, Tar, Bagasse from beer production, Thermo-chemical processes, Heterogeneous catalysis, Biodiesel

# Capítulo 1 : Referencial Teórico e Objetivos

## 1 Introdução

O Brasil e o mundo repensam as formas de produzir, distribuir e consumir energia, a medida que o desenvolvimento sustentável deve ser incorporado cada dia mais nos centros industriais, comerciais e domésticos.

As matrizes energéticas estão se diversificando neste momento. Matérias-primas e processos devem, assim, buscar custos benéficos que incentivem a produção, mas que também pensem em sistemas mais sustentáveis.

Nesta perspectiva, trabalha-se com duas realidades: aprimorar os processos de produção de energias renováveis já existentes e pensar em novos processos que incentivem a diversificação e utilização de outros recursos.

As indústrias desempenham papel fundamental nos processos de inovação que incentivem o desenvolvimento sustentável. A exemplo das cervejarias, setor que movimenta fortemente a economia brasileira, o consumo de água e o descarte de seus resíduos sólidos são questões que estão sendo enfrentadas como forma de diminuir os impactos de sua atuação.

Os resíduos, por sua vez, ganham destaque ainda maior quanto ao seu processo de reaproveitamento, na medida em que o objetivo principal é criar negócios rentáveis e sustentáveis. As biomassas, originadas principalmente de resíduos agroindustriais e urbanos, são uma destas matrizes que contribuem para uma variedade de processos e produtos, sejam alimentos, combustíveis ou materiais.

Processos sustentáveis, utilização de resíduos a partir de biomassa e seus processamentos, síntese de novos materiais e produção de biocombustíveis, são nichos que podem estar totalmente correlacionados. Este trabalho traz essa correlação, focando em cadeias produtivas ainda mais integradas.

### 1.1 Biomassa: uma alternativa às matérias-primas de origem fóssil

Após a descoberta do petróleo, a sociedade passou a consumir e valorizar seus produtos e derivados de forma crescente, especialmente a se relacionar de outras

maneiras frente às grandes possibilidades que esse recurso poderia fornecer. Por outro lado, nas últimas décadas, o impacto das matérias-primas de origem fóssil é notório nos grandes centros urbanos, uma vez que a poluição atmosférica e as drásticas mudanças climáticas já afetam o desenvolvimento das atividades humanas. Isso se pauta, principalmente, nos processos de industrialização e de transformação das tecnologias de produção de bens de consumo proporcionando a rápida e crescente demanda de energia.

O aumento na concentração de gases de efeito estufa (GEE), como CO<sub>2</sub> na atmosfera, foram constatados nas últimas décadas como causas reais de um impacto ambiental nocivo, fruto do aumento das emissões não controladas de indústrias e dos meios de transporte<sup>1</sup>. Tal processo tem correlação direta com o aumento da temperatura no planeta, efeito primário da constatação do efeito estufa<sup>2</sup>.

O Acordo de Paris estabelecido durante a 21ª Conferência das Partes em 2015 firmou o compromisso entre vários países de tomarem medidas com relação aos efeitos do aquecimento global, em especial ao controle do aumento da temperatura do planeta, estabelecendo ações para manter a temperatura média da Terra. Em 2016, o Brasil assinou o Acordo de Paris firmando a Contribuição Nacionalmente Determinada (cujá sigla em inglês é iNDC, “intended Nationallly Determined Contribution) com metas importantes para o desenvolvimento sustentável no país. Isto afeta diretamente as políticas de preservação ambiental e as médias nacionais no âmbito das energias renováveis. Entre os desdobramentos das metas estipuladas no iNDC para o Brasil está o incremento da matriz energética nacional com bioenergia sustentável de 18% até 2030, restaurar e reflorestar 12 milhões de hectares de florestas, assim como alcançar 45% de energias renováveis na matriz energética em 2030<sup>3</sup>.

O progresso mundial caminha para o afrontamento do aquecimento global. Tal desafio será trilhado com medidas que repercutam diretamente no enfretamento a emissão exacerbada de GEE pelo consumo de matérias-primas não-renováveis. O Brasil nas últimas décadas vem diversificando sua matriz energética, a exemplo da produção de etanol a partir de cana de açúcar, diante não só da questão ambiental, mas também das questões econômicas, uma vez que os insumos produzidos e distribuídos em território nacional possuem menor custo<sup>4,5</sup>.

A utilização de biomassa é uma alternativa de inserção de matérias-primas renováveis e diversificação da produção de energia. Destacam-se os biocombustíveis

produzidos a partir de biomassa que proporcionam a redução significativa na quantidade de emissões de GEE, como compostos do tipo  $\text{SO}_x$  e  $\text{NO}_x$ <sup>6</sup>. Sendo um dos mais abundantes recursos renováveis, a biomassa já representa 13% de todo suprimento de energia mundial. Seus benefícios se concretizam tendo em vista sua origem, capaz de utilizar o  $\text{CO}_2$  emitido para o crescimento da próxima geração de biomassas através do ciclo da fotossíntese<sup>6,7</sup>.

A aplicação das biomassas no processo de descentralização de energia é possivelmente um dos maiores impactos desse sistema de valorização de novas matérias-primas. Comunidades com difícil acesso aos recursos como diesel e gasolina, capazes de alimentar geradores de energia elétrica, podem substituí-los por biomassas locais capazes de gerar energia através de processo como a termoconversão<sup>8</sup>.

Para fins energéticos, as biomassas podem ser definidas como todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica, podendo ser de origem vegetal ou animal<sup>9</sup>. Há uma diversidade de biomassas que podem ser convertidas em energias, essas podem ser divididas em quatro categorias gerais: culturas energéticas, entre elas culturas herbáceas, lenhosas agrícolas e aquáticas; resíduos agrícolas, como resíduos do cultivo e resíduos de origem animal; resíduos florestais, tais como resíduos de podas de árvores e arbustos, do processamento e cultivo de madeira; e por fim resíduos industriais e urbanos, dentre eles lixo urbano, lodos do tratamento de esgoto, entre outros resíduos industriais<sup>7</sup>.

A biomassa lignocelulósica (aqui incluídas as culturas energéticas, resíduos agrícolas e florestais) é um dos mais abundantes recursos no planeta e um dos mais utilizados para produção de energia (sua produção média varia de 10 a 50 x 10<sup>9</sup> ton/ano). É constituída, primariamente, por celulose, lignina e hemicelulose. Estes três componentes são apresentados na Figura 1.1, onde é possível ver sua estruturação na fibra vegetal e algumas de suas moléculas precursoras. Essa composição fornece suporte, proteção e facilita o transporte de água e nutrientes para a planta<sup>10</sup>.

A celulose é constituída por monômeros de  $\beta$ -D-glucopiranosose ligados entre si por ligações  $\beta$ -(1-4)-glicosídicas. Encontra-se na forma amorfa e cristalina, aspecto de grande relevância no contexto de produção de biocombustíveis líquidos derivados de biomassa. Já a hemicelulose é uma macromolécula majoritariamente formada por açúcares de 5 e 6 carbonos. Seu componente mais encontrado é a xilose, podendo conter

também em menor quantidade ácidos urônicos, ésteres e ácidos carboxílicos. As hemiceluloses são capazes de formar complexos entre seus carboidratos e a estrutura da lignina, ambos envolvendo as microfibras que se formam pelo encadeamento da celulose<sup>10,11</sup>. A lignina contém o arranjo mais complexo dentre as estruturas citadas: seus componentes possuem interligações ramificadas de forma heterogênea de estruturas aromáticas. A lignina pode ser classificada em duas categorias, *core* e *não core*, tal classificação é apresentada por Saliba *et al.*<sup>12</sup>. A lignina *não core* é formada por compostos fenólicos de baixo peso molecular representados por ácidos p-hidroxicinâmicos interligados por funções ésteres. Já a lignina classificada como *core* é composta por unidades fenilpropanóides altamente condensadas compostas em maioria por unidades de p-hidroxifenila, guaiacila e siringila, componentes que variam em quantidade dependendo da biomassa<sup>11,12</sup>.

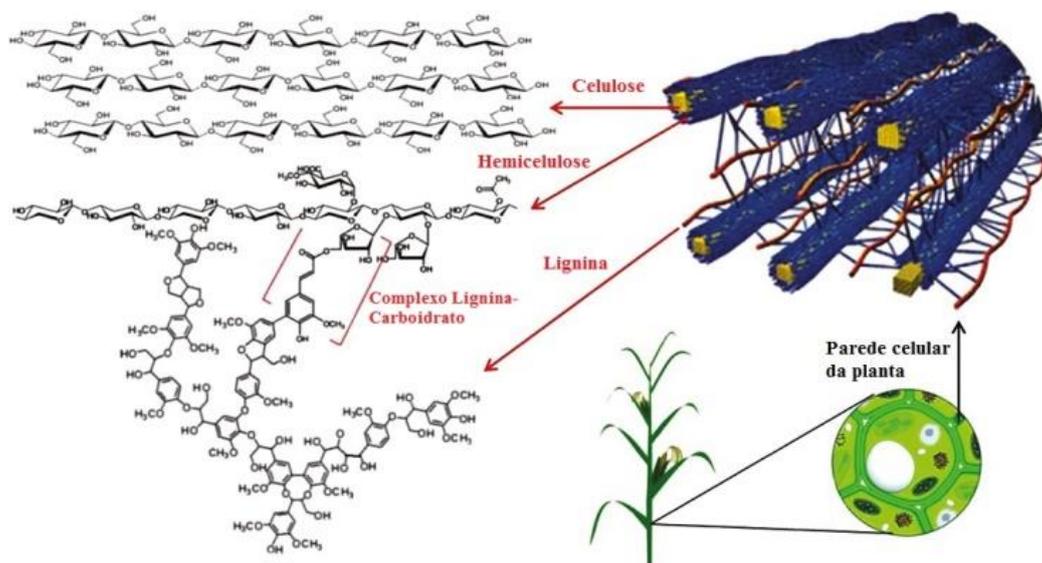


Figura 1.1 - Representação da estrutura de biomassa lignocelulósicas (adaptado).<sup>10</sup>

As biomassa lignocelulósicas possuem composição primária baseada em seus três componentes principais como já citado, em geral representando 90% de toda sua composição, sendo o percentual restante representado por cinzas (macro e micronutrientes), proteínas estruturais e extrativos (compostos orgânicos entre alcoóis, ésteres, ácidos carboxílicos, entre outros). Entretanto, a quantidade de cada um desses componentes irá ser modificada de acordo com cada tipo de espécie vegetal, bem como cada parte da planta (folhas, caules, raízes, cascas, entre outros). Jin *et al.*<sup>13</sup> destacam que as biomassa lignocelulósicas tem composição típica com teor de celulose de 40-

60%, hemicelulose de 20-40% e lignina de 10-25%. Já Volynets *et al.*<sup>10</sup> trazem uma série de biomassas provenientes de resíduos agrícolas e suas respectivas composições, relatando o teor de celulose entre 33-55%, hemicelulose de 13-33% e lignina de 13-32%.

Os percentuais na composição das biomassas relatados apresentam-se próximos, mas indicam que as biomassas podem variar bastante em termos de composição. Sua caracterização se faz extremamente necessária a medida que o objetivo principal é sua transformação para materiais de maior valor agregado. Sendo assim, as análises físico-químicas das biomassas lignocelulósicas são essenciais para avaliar sua aplicação frente a um processo de conversão. Grandes quantidades de celulose são ideais para processos que têm como objetivo a produção de açúcares fermentescíveis para produção de etanol. Já um conteúdo alto de lignina, destina as biomassas para processos de transformações mais elaborados, como os processos termoquímicos que se utilizam de altas temperaturas capazes de romper a termo-resistência inerente a esse componente. Além disso, o teor de lignina tem forte influência na resistência de diversas biomassas aos processos de hidrólise que visam a produção de biocombustíveis líquidos, tal fenômeno é conhecido como recalcitrância. Conhecer a composição prévia das biomassas é ideal para poupar recursos em processos de conversão e apontar a rota tecnológica que apresenta maior rendimento e eficiência<sup>10,14</sup>.

A produção de derivados de biomassa ainda é um grande desafio. Sua consolidação como matéria-prima depende em grande parte de processos de conversão otimizados e com alto custo-benefício. A chave da discussão se baseia na implementação de tecnologias integradas capazes de produzir, a partir de matérias-primas comuns, como a biomassa, diversos insumos, entre eles alimentos, combustíveis, produtos químicos, materiais, calor e energia, conceito esse que se concretiza no desenvolvimento de nichos industriais próprios como as biorrefinarias<sup>11</sup>.

### **1.1.1 Processos de conversão de biomassa**

A conversão da biomassa em produtos de maior valor agregado é chave para consolidação desse recurso. Alguns processos já bem estabelecidos como a produção de etanol a partir de cana de açúcar<sup>15</sup> e os processos termoquímicos como a pirólise e a gaseificação para produção de combustíveis e energia<sup>16</sup> já são amplamente conhecidos e aplicados. O processo de produção de biodiesel a partir de óleo vegetal, também é um

exemplo de cadeia produtiva bastante conhecida e difundida, já estando integradas aos principais fornecedores de combustíveis ao redor do mundo, a exemplo do Brasil que comercializa diesel com adições de biodiesel<sup>17</sup>.

A conversão de biomassa perpassa tópicos importantes como a sua disponibilidade, sua composição e escolha da rota de aproveitamento. Entendendo que biomassas podem integrar sistemas produtivos mais complexos e de alto rendimento, como a produção de biocombustíveis e biorrefinarias, tal recurso deve estar disponível em quantidade apreciável para valer sua utilização e, conseqüente, sustentação da cadeia produtiva<sup>18</sup>.

A composição e escolha da rota de conversão estão altamente atreladas. Certas biomassas são mais adequadas para certos processos frente a outros, tendo em vista seu aproveitamento com máximo rendimento. Por exemplo, biomassas com alto teor de lignina são mais adequadas para processos termoquímicos, cuja fonte de carbono com maior termo-resistência pode ser mais bem aproveitada seja para produção de material sólido com alta densidade energética ou para gás e líquidos combustíveis<sup>19</sup>. Por outro lado, biomassas vegetais com alto teor de celulose são mais bem aproveitadas em processos de conversão em açúcares que podem ser fermentados para produção de álcool (no caso do etanol), entre outros produtos<sup>20</sup>. Desta forma, a análise de composição das biomassas ajuda na escolha da rota tecnológica mais adequada e com maior taxa de eficiência para geração de produtos e energia.

Os processos de conversão de biomassa compreendem uma variedade de técnicas que estão divididas em três nichos principais, sendo eles processos físicos, bioquímicos e termoquímicos. Dentre os processos físicos, estão técnicas de densificação, incluindo aplicações como britagem, calor e pressão para conversão de biomassa em biocombustíveis. Os processos bioquímicos utilizam enzimas e microorganismos que convertem a biomassa em produtos específicos dependendo de sua matriz inicial, como na produção de bioetanol e biogás através de processo fermentativo. Já os processos termoquímicos, se dão na transformação da matéria-prima através de calor, podendo ou não utilizar catalisadores. Dentre os processos, encontram-se a combustão, pirólise, liquefação e gaseificação<sup>6</sup>.

## 1.2 Bicomcombustíveis

A destinação das biomassas na produção de biocombustíveis é fato consumado, basta observar sua inserção na matriz energética brasileira com o etanol e o biodiesel, mas este cenário nem sempre foi assim. A entrada dos produtos originados do petróleo impulsionou, fortemente, o desenvolvimento econômico mundial a partir de sua descoberta no final do século XIX. Derivados como a gasolina e o óleo diesel abastecem indústrias e os grandes centros urbanos. Esse recurso fortemente aliado a questões político-econômicas se entrelaça com a força que os combustíveis renováveis vêm ganhando nas últimas décadas<sup>21</sup>.

Os biocombustíveis despontam nacionalmente entre as décadas de 70 e 80 com a redução acentuada da oferta de petróleo e conseqüente aumento do preço por barril. Sendo o Brasil forte importador deste recurso, o alavanque da dívida externa era inevitável. Diante dessa situação, duas propostas de destaque surgem: o programa Proálcool (Programa Nacional do Álcool) e um novo recurso, o prodiesel (até então nome dado ao óleo diesel vegetal que mais tarde seria chamado de biodiesel). O Proálcool (instaurado em 1975) despontou, tendo seu recurso, o etanol, incrementando a gasolina e obtendo boa estruturação nacional diante das metas estabelecidas para o mesmo. Entretanto, o gargalo da época era encontrar um substituto adequado para o óleo diesel, combustível utilizado em caminhões, trens, ônibus, tratores, entre outros meios de transportes responsáveis pela real movimentação da economia<sup>21,22</sup>.

O prodiesel foi obtido como derivado da modificação química de óleos vegetais, mais tarde conhecido tecnicamente por ésteres alquílicos de ácidos graxos, tendo seu início vinculado a uma diversa variedade de matérias-primas para sua produção, como óleo de soja, babaçu, amendoim, girassol, dendê, entre outros. Recebendo aporte financeiro de vários órgãos e da criação de outros programas suporte na segunda metade da década de 80, perdeu força no incentivo para sua produção quando seu custo poderia chegar até 270% mais alto do que a produção do óleo diesel. Na mesma década, ganham força na Europa, as pesquisas e a produção do biodiesel em larga escala, tendo a Alemanha se destacado entre os países europeus como um dos que mais investiu e tomando uma frente diferente da abordada no Brasil, uma vez que se falava neste momento de Responsabilidade Socioambiental. O assunto voltou a ter força no Brasil

em 1992 quando o país sediou a Conferência das Nações Unidas para o Meio Ambiente (ECO 92) voltando o discurso para os impactos favoráveis que as energias renováveis podem causar ao ecossistema<sup>21</sup>.

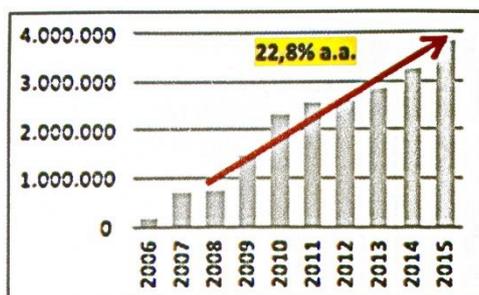


Figura 1.2 - Evolução da produção brasileira anual de biodiesel (m<sup>3</sup>) (adaptado).<sup>21</sup>

As pesquisas voltam a ganhar força nacionalmente nas universidades e centros de pesquisa após o incentivo mundial para a descentralização da dependência das energias fósseis, agora não só pelo aspecto econômico, mas também pelo impacto socioambiental das energias renováveis. Em 2002, é lançado o ProBiodiesel pelo Ministério de Ciência e Tecnologia, sendo formada uma Rede de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel, o que mais tarde, deu o suporte para a criação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), em 2004. Em seguida, através da Lei nº 11.097/05 estabelece-se a utilização obrigatória de biodiesel misturado ao diesel comercial, começando inicialmente com 2% em 2008. Em 2016, é instituída a Lei nº 13.263 alternado a Lei nº 13.033/14, determinando um cronograma do aumento do teor de biodiesel a partir de 2017, sendo 8% até março de 2017, 9% até março de 2018 e 10% até março de 2019. Na Figura 1.2, é possível observar o crescente aumento da produção de biodiesel no país, tendo um aumento de 22,8% desde 2008 atingindo a produção 3,8 bilhões de litros em 2015<sup>17,21,23</sup>.

A logística na produção de biocombustíveis pode afetar em peso sua manutenção com favorável custo benefício. O Brasil tem um quadro logístico extremamente deficitário. O etanol, produzido em grande quantidade para demandas em todo o território nacional, é distribuído em sua maioria via transporte rodoviário. Os custos com a colheita, carregamento e transporte representam 30% de todo o custo de produção da cana de açúcar, juntando a isso um sistema que ainda não facilita o transporte do produto acabado, o país perde em sua capacidade de produção e distribuição<sup>22</sup>.

Existem cinco componentes principais no escopo e otimização da cadeia de suprimentos de biocombustíveis: sistema de produção de biomassa, sistema de logística associada a biomassa, sistema de produção, sistema de distribuição e uso final dos biocombustíveis<sup>24</sup>. Com o aumento significativo no processo de inserção dos biocombustíveis na matriz energética, as cadeias de suprimentos de matérias-primas, bem como a de produção dos biocombustíveis devem estar em consonância para atender o mercado e se sustentar de forma rentável.

### **1.2.1 Biodiesel**

O Biodiesel é um combustível líquido composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzidos a partir da transesterificação e/ou esterificação de materiais graxos advindos de óleos ou gorduras de origem vegetal e animal. Esta definição está contida na Resolução da ANP n°45 de 2014 que dispõe sobre as especificações a respeito do biodiesel contidas no Regulamento Técnico ANP n°3/2014, bem como sobre as obrigações gerais sobre o controle de qualidade e comercialização de biodiesel<sup>23</sup>.

O biodiesel se difere do diesel, principalmente, em sua estrutura e forma de obtenção. O diesel comercial é obtido através do fracionamento do petróleo, sendo composto essencialmente por hidrocarbonetos. Já o biodiesel é composto por ésteres metílicos ou etílicos (em grande maioria) obtidos por transesterificação e/ou esterificação de materiais graxos (matéria-prima oleaginosa). Com viscosidade similar e ponto de fusão um pouco elevado em comparação ao diesel, o biodiesel não atrapalha a ignição do motor ao qual for injetado e ainda é mais seguro devido à baixa volatilidade, auxiliando na forma de transporte. Sua comercialização em blendas com o diesel traz benefícios ambientais significativos em relação ao combustível tradicional, sendo comprovada sua capacidade de diminuição dos teores de emissão de particulados e CO no processo de combustão dos motores<sup>25,26</sup>.

A Figura 1.3 apresenta a reação geral de transesterificação de triglicerídeos (presentes nos óleos vegetais e gorduras animais) para a formação de ésteres de ácidos graxos (biodiesel). É uma reação de equilíbrio e que pode sofrer efeitos significativos de acordo com a quantidade de catalisador, razão molar álcool:material graxo e temperatura reacional. Estes fatores podem ser preponderantes para a formação do

produto, uma vez que à medida que é formado coproduto (glicerol) este pode interferir na atividade catalítica<sup>27</sup>.



**Figura 1.3 - Reação de transesterificação para produção de biodiesel (adaptado).**<sup>28</sup>

O que se deseja para o processo são matérias-primas com boa qualidade (material graxo rico em triacilgliceróis e livre de impurezas), otimizar as conversões (catalisadores mais ativos) e menores tempos de reação. Dentre as principais matérias-primas, destacam-se óleos de soja, palma, milho, algodão, amendoim e canola e gordura animal (sebo bovino)<sup>29</sup>.

O álcool mais utilizado e em maior escala é o metanol, comercializado em cadeia nacional de origem do petróleo, devido sua facilidade de homogeneização com os catalisadores básicos convencionais, facilidade de separação dos produtos de reação e maior reatividade com os triacilgliceróis, resultando em tempos de reação menores em menor temperatura. Utiliza-se também etanol que possui vantagens como a baixa toxicidade e, em especial no Brasil, a grande disponibilidade, por ser produzido também como biocombustível<sup>27,29</sup>.

De acordo com o Regulamento técnico da ANP n°3/2014, a quantidade mínima de ésteres para que o biodiesel esteja dentro da regulamentação (seja definido como tal) é de 96,5%, padrão este que deve ser avaliado para propor novas rotas de conversão com materiais graxos diversos e outros tipos de catalisadores que resultem em alta eficiência.

Os coprodutos da produção de biodiesel, integrando desde a extração do óleo da matriz vegetal (farelo ou torta) até a produção final do biodiesel (glicerol), tem importante papel na manutenção do desenvolvimento tecnológico de tal biocombustível. A exemplo do glicerol, cujas aplicações perpassam diversos produtos e processos, como produção de compósitos, fabricação de membranas polimérica para células

combustíveis, aditivos para combustíveis, geração de hidrogênio para células combustíveis, obtenção de monômeros e solventes, entre outros. Vale ressaltar que as tecnologias de reaproveitamento do glicerol ainda enfrentam desafios que concernem a sua separação e purificação (cujo tratamento depende fortemente do tipo de reação utilizado para a produção do biodiesel), aliando o custo benefício a cadeia de produção tanto do biodiesel quanto de seus derivados<sup>17</sup>.

No caso específico dos aditivos para combustíveis, o glicerol pode ser utilizado como reagente de partida para produção de um aditivo ao próprio biodiesel que o formou. Estudos realizados com eterificação do glicerol com altas taxas de conversão são capazes de produzir derivados capazes de acelerar a ignição e aumentar a octanagem do combustível, melhorando assim a eficiência de motores de combustão interna e deixando de utilizar aditivos clássicos como metil-tert-butil-éter (MTBE) promotores de poluentes atmosféricos<sup>30,31</sup>.

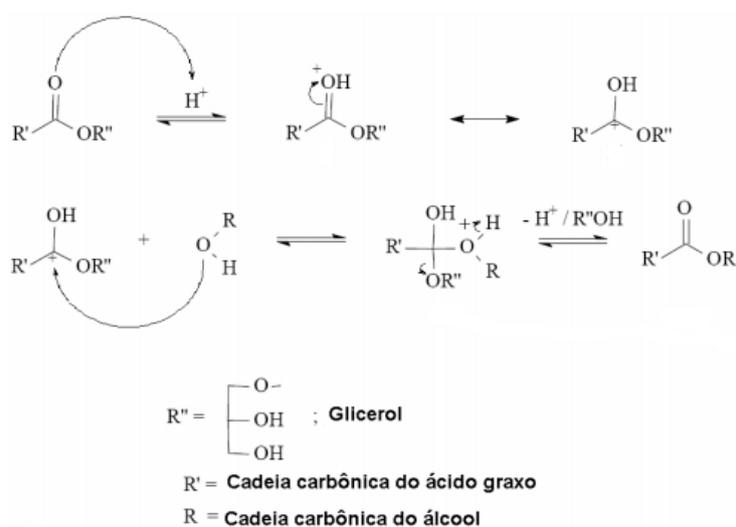
#### **1.2.1.1 Produção via catálise homogênea**

A catálise é essencial para a eficiência do processo de transesterificação. Os catalisadores podem ser de origem alcalina, ácida ou enzimática. A catálise alcalina homogênea é a mais utilizada, sendo o hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e metóxido de sódio os catalisadores mais comuns, tendo em vista os altos teores de conversão, baixos tempos reacionais e condições reacionais moderadas. A catálise homogênea acontece quando catalisador e reagentes estão na mesma fase. No caso das reações com catalisadores básicos para a produção de biodiesel, há gastos com etapas de lavagem e neutralização do subproduto formado, o que pode dificultar sua separação e elevar os custos<sup>32</sup>.

Para a catálise homogênea básica, a grande preocupação está no teor de ácidos graxos livres (AGL's – ácidos carboxílicos de cadeia longa) e de água. Caso haja alto teor de AGL's, podem acontecer reações paralelas formando sais de ácidos carboxílicos ou como é conhecido, o sabão (via reação de saponificação). Para a produção adequada de biodiesel nesta rota, esperam-se teores de AGL's de até 0,5%, caso contrário são necessárias etapas de purificação ou pré-tratamento (dispendiosas para o processo). Além disso, a glicerina formada também pode conter impurezas que dificultam sua separação e sua possível aplicação em outras rotas de reaproveitamento<sup>32,33</sup>.

Na catálise homogênea ácida utiliza-se, comumente, o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Este reagente é um ácido muito forte, sendo necessário, após o processo de transesterificação, uma etapa de neutralização rigorosa, além de reatores específicos para o contato com meio altamente ácido. Este processo é até 4000 vezes mais lento que a catálise básica, sendo fator determinante para sua utilização em larga escala. Além disso, são necessárias temperaturas elevadas e maiores razões molar álcool: material graxo para atingir conversões equiparadas às da catálise básica. Entretanto, possui vantagens, tendo em vista que é bastante recomendado para óleos vegetais com altos teores de AGL's, uma vez que estes poderão primeiramente sofrer etapa de esterificação, formando ésteres, e em seguida conversão dos triglicerídeos ao produto final<sup>34</sup>.

O mecanismo de transesterificação via catálise ácida é apresentado na Figura 1.4. Diferentemente da catálise básica, onde a base reage com o álcool formando um alcóxido e promovendo ataque da carbonila dos triglicerídeos, a carbonila será protonada e em seguida através mecanismo de ressonância será formado um carbocátion que será atacado pelo álcool para a formação do monoéster. A diferença nos mecanismos catalíticos é, em grande parte, o fator principal na velocidade das reações transesterificação básica e ácida<sup>26,32</sup>.



**Figura 1.4 - Mecanismo de reação de transesterificação por catálise ácida.**<sup>26</sup>

Os custos de produção são relativamente altos, principalmente do ponto de vista da matéria-prima, em que, na rota convencional básica, é necessária a utilização de óleos refinados, representando 70% do custo total de produção do biodiesel. Este alto

custo está relacionado a etapas de extração e refino, os quais demandam tempo, solventes, energia e pessoal especializado<sup>35</sup>. A transesterificação por catálise ácida perpassa os problemas como as matérias-primas muito puras, pois ambos os mecanismos de esterificação e transesterificação podem agir na formação do biodiesel.

### 1.2.1.2 Produção via catálise heterogênea

Tendo em vista os principais problemas da catálise convencional, homogênea, no que tange a separação e neutralização dos catalisadores, a catálise heterogênea surge com o intuito de proporcionar conversões equivalentes, mas com a possibilidade de reutilização e reciclagem do catalisador. Isto gera um contexto mais sustentável e economicamente viável, pois minimiza a geração de efluentes, otimiza operações unitárias e ainda possibilita melhor separação da glicerina e sua consequente purificação<sup>36</sup>.

Catalisadores heterogêneos agem em fase diferente do meio reacional, comumente como sólidos. Catalisadores ácidos, básicos e bifuncionais (características ácidas e básicas) vêm sendo estudados como meios de produzir biodiesel de forma menos dispendiosa que a catálise homogênea. Como na catálise homogênea, os catalisadores heterogêneos mais utilizados são os básicos (CaO, KF/CaO, Li/MgO, dolomitas, hidrotalcitas Mg-A, zeólitas básicas), sendo relatadas altas conversões para alquilésteres. Contudo, enfrentam os mesmos desafios quanto à qualidade da matéria-prima que deve ter baixas concentrações de AGL's e umidade. Já a catálise heterogênea ácida, embora requeira condições mais extremas e maiores razões molares do álcool em relação ao material graxo (auxiliando no equilíbrio reacional), não lida com as barreiras do conteúdo ácido de alguns óleos, uma vez que podem promover a esterificação primeiramente<sup>36,37</sup>.

A grande questão é que óleos de origem mais diversificada integrem a cadeia de produção de biodiesel, ou seja, resíduos de óleos vegetais, óleos usados, gorduras animais e óleos não comestíveis, proporcionando uma qualidade menor para essa matéria-prima. Os catalisadores heterogêneos também podem estar adequados a essa realidade, uma vez que mais catalisadores com atividade de esterificação dos AGL's e transesterificação dos triglicerídeos podem ser usados, como resinas de troca iônica, materiais suportados ( $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), zeólitas (NaX, ETS-10, HUSY, Ce/HUSY), surfactantes ( $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ ), entre outros materiais<sup>36,38</sup>.

Os catalisadores ácidos metálicos, suportados ou não, demonstram alta conversão frente às reações de transesterificação, podendo ser utilizados em matérias oleaginosas de baixa qualidade (com a presença alta de AGL's). Entretanto, alguns destes catalisadores utilizam metais pouco comuns e com alto custo, como é o caso da zircônia, sendo assim, necessário pensar em suportes baratos e com maior disponibilidade para visar sua aplicação<sup>37</sup>.

Zeólitas apresentam também grande potencial como catalisador, uma vez que se podem sintetizar materiais com diferentes estruturas cristalinas, tamanhos de poro e nível de troca de prótons. Embora, estejam também associados a problemas, como a desativação por depósito de coque e co-produtos indesejáveis que reduzem sua atividade e separação do material de partida, além de que para catálise de ácidos graxos (cujas cadeias carbônicas são mais longas) há uma incompatibilidade com o tamanho de poro, dependendo do material, limitando sua transferência de massa e conseqüentemente sua atividade<sup>39</sup>.

Desta forma, rotas sintéticas para modificar os catalisadores são desenvolvidas a fim de obter materiais com alto custo-benefício, bem como, mudanças no processo que facilitem a produção de biodiesel em larga escala (como em processos contínuos)<sup>40</sup>. Trocando de perspectiva, pode-se pensar também na mudança da matéria-prima para produção destes catalisadores, como matrizes que possuem origem de baixo custo e que proporcionem alta atividade catalítica. A fim de superar os problemas citados pelos catalisadores heterogêneos mencionados, os catalisadores sulfonados a base de carbono, também chamados de “catalisadores verdes”, devido sua característica renovável, podem ser produzidos a partir de biomassas e resíduos orgânicos diminuindo os custos de produção de tal componente para a produção de biodiesel<sup>41</sup>.

Estes catalisadores orgânicos a base de matérias-primas baratas estão em experimentação e tem apresentado bons resultados. Sólidos carbonáceos obtidos a partir de tratamento térmico da celulose, amido, glicose e sacarose, e posterior sulfonação, têm apresentado altas taxas de conversão e reutilização, tornando factível seu uso em larga escala<sup>34,36</sup>. Estes catalisadores têm grande potencial de serem substitutos do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> convencional utilizado industrialmente em meio homogêneo, podendo também ser utilizado não só para transesterificação e esterificação de materiais graxos, mas também em hidrólise de celulose, nitração, entre outras reações, agindo como sólido ácido. Os

métodos para sua preparação ainda precisam de aprimoramento visando aumento da atividade, estabilidade e reuso, métodos que já vem sendo explorados em outros estudos<sup>41</sup>.

### **1.3 Objetivos**

#### **1.3.1 Gerais**

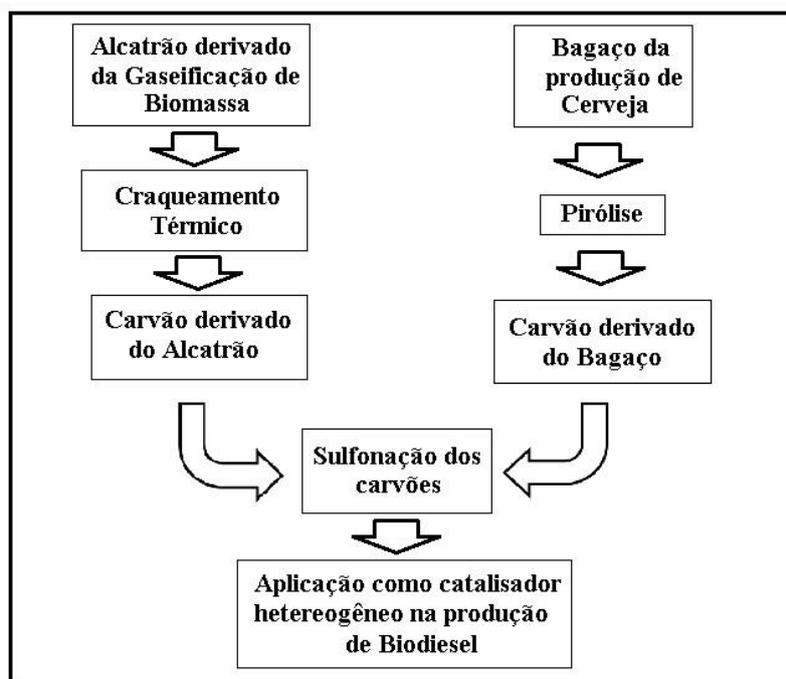
Este trabalho tem como objetivo desenvolver materiais carbonáceos ácidos a partir de resíduos agroindustriais e seus processamentos, a fim de aplicá-los como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel. Desta forma, busca-se a integração entre tecnologias de produção de energia mais sustentáveis com foco em sua eficiência e otimização, através do cuidado e manejo de seus resíduos, diminuição dos custos industriais e assim, difusão da produção de combustíveis ecologicamente amigáveis.

#### **1.3.2 Específicos**

- Desenvolvimento de processo de reaproveitamento do alcatrão proveniente da gaseificação de biomassa residual via craqueamento térmico;
- Prospecção tecnológica do bagaço de cerveja por artigos e patentes visando a avaliação de seus possíveis usos e sua maturidade tecnológica;
- Manejo do bagaço de malte da produção de cerveja visando sua caracterização e utilização como matéria-prima para a síntese de material carbonáceo através de pirólise;
- Sulfonação dos materiais carbonáceos produzidos para obtenção de material com características ácidas;
- Aplicação dos materiais carbonáceos ácidos como catalisadores em reações de esterificação e transesterificação com etanol e metanol, observando os melhores resultados de conversão em diferentes tempos reacionais;

#### **1.3.3 Esquema de delineamento do trabalho**

Tendo em vista que este trabalho apresenta a preparação de dois materiais com origens diferentes, fez-se um esquema apresentado na Figura 1.5 a fim de facilitar a compreensão dos objetivos principais desenvolvidos neste trabalho.



**Figura 1.5 - Esquema das principais rotas experimentais realizadas neste trabalho.**

O principal objetivo deste estudo é produzir carvões com características ácidas, capazes de serem aplicados como catalisadores heterogêneos em meios reacionais, a partir de materiais de partida de baixo custo.

Faz-se considerar que a composição das matérias-primas foi de grande relevância para sua escolha e utilização. A literatura apresenta diversos trabalhos que utilizam materiais de origem vegetal, açúcares, entre outros, possibilitando a formação de um carvão com estrutura carbonácea estável e favorável para posterior sulfonação.

O bagaço da produção de cerveja, resíduo produzido em grande quantidade, possui carboidratos estruturais, como a celulose e o amido, que já foram relatados como boas matérias-primas para o processo de obtenção de carvão sulfonado. O alcatrão, por sua vez, também se destaca como resíduo de um processo. Possui composição majoritária por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, quando submetido a processo térmico é capaz de formar material sólido com rede de carbonos aromáticos, estrutura essa ideal para sua sulfonação.

## **Capítulo 2 : Craqueamento térmico do Alcatrão derivado da Gaseificação de Biomassa**

### **2 Introdução**

#### **2.1 Pirólise**

A pirólise consiste na conversão da biomassa pela ação do calor em uma atmosfera inerte (normalmente, N<sub>2</sub> ou He) com a formação de três produtos principais: carvão (fase sólida), gás e bio-óleo (fase líquida formada por uma mistura diversa de compostos orgânicos oxigenados)<sup>42</sup>. Tais produtos podem variar em composição e quantidade dependendo das condições operacionais aplicadas como tipo de atmosfera e tempo de residência, taxa de aquecimento e configuração dos reatores<sup>6</sup>.

A pirólise pode ser classificada em duas categorias principais dependendo das condições operacionais: rápida e lenta. A rápida é caracterizada por altas taxas de aquecimento e curtos tempos de residência, normalmente operando em torno de 500 °C. Há uma variedade de reatores que realizam pirólise rápida entre os quais encontram-se leitos fluidizados, leitos agitados ou móveis e sistema de pirólise a vácuo. Já a lenta é operada em taxas de aquecimento mais gradativas e longos tempos de residência, com temperatura de operação abaixo da pirólise rápida em torno de 400 °C. Em maiores escala industriais reatores com tambores agitados e fornos rotativos, bem como pirolisadores rotativos com parafuso são utilizados para a pirólise lenta<sup>6</sup>.

As condições operacionais podem modificar fortemente o perfil dos produtos desejados no processo de pirólise. Na rápida, a quantidade de bio-óleo pode chegar a 85% em massa dos produtos gerados (líquidos, sólidos e gasosos). Já na lenta, há uma maior distribuição dos produtos formados, em torno de 30% para cada fração<sup>6</sup>. Tais rendimentos para cada produto da pirólise dependeram em grande parte de sua composição, podendo sofrer variações consideráveis nos valores apresentados. Alguns autores estudam o efeito dos principais componentes das biomassas vegetais, celulose, hemicelulose e lignina, no processo de formação dos produtos de interesse, aos quais pelos efeitos da despolimerização e fragmentação de suas estruturas dão origem a cada fração<sup>42</sup>.

Os produtos da pirólise de biomassa como o bio-óleo e o *bio-char* (nome comumente dado ao carvão advindo do processo, podendo também se nomeado por *char* ou *charcoal*) são mais facilmente armazenados e transportados do que a própria biomassa. Tal vantagem agrega valor ao processo de pirólise, cujo objetivo produz uma fonte de combustíveis com maior custo benefício. Devido a sua composição, o bio-óleo pode ser transformado em produtos químicos mais específicos, assim como o *bio-char* que pode ser utilizado na produção de carbono ativado e ainda como aditivos ao solo<sup>43</sup>.

Os processos podem estar acompanhados de reatores catalíticos cuja função podem incluir o abaixamento da temperatura de decomposição dos componentes da biomassa (diminuindo energia necessária no processo), diminuição do grau de oxigenação do bio-óleo (problema relacionado a redução do conteúdo energético do óleo na presença de compostos oxigenados), as reações de fragmentação da matéria orgânica como a descarboxilação e descarbonização liberando maiores conteúdos de CO e CO<sub>2</sub> (contribuindo tanto para a diminuição da oxigenação do óleo quanto para o aumento do valor energético do gás) e promoção da formação de carvão (fase sólida) devido as reações de desidratação (isto depende em grande parte do tipo de catalisador, tendo em vista que outros podem obter performance contrária)<sup>6</sup>. A grande maioria dos trabalhos reportam a utilização de catalisadores ácidos como zeólitas, puras ou suportadas com metais e silicatos, embora alguns trabalhos também trazem catalisadores básicos a base de ZnO e MgO. Dhyane *et al.*<sup>44</sup> reportam algumas pesquisas utilizando HZSM-5 capaz de reduzir o conteúdo de oxigênio do bio-óleo de 28% para 4%.

## 2.2 Gaseificação

A gaseificação de biomassa tem como objetivo a produção de gás combustível, também chamado de gás de síntese rico em H<sub>2</sub> e CO (podendo produzir também CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O), por oxidação parcial (razões sub-estequiométricas de agente oxidante) a temperaturas elevadas (800-900 °C), a partir de um combustível sólido ou líquido (as temperaturas podem passar dos 1000 °C dependendo do processo)<sup>45</sup>. Condições operacionais como temperatura e pressão, assim como na pirólise, podem favorecer a produção dos produtos de interesse desse processo<sup>46</sup>.

O agente oxidante utilizado também tem grande influencia nos produtos formados refletindo diretamente no poder calorífico superior (PCS) do gás, comumente

se utiliza ar, oxigênio e/ou vapor d'água como agentes de gaseificação. Gaseificação utilizando ar como agente oxidante pode produzir gás de síntese com poder calorífico de 4 a 7 MJ/m<sup>3</sup>, enquanto que utilizando oxigênio ou vapor podem proporcionar poderes caloríficos entre 10 e 18 (MJ/m<sup>3</sup>)<sup>47</sup>. Outros parâmetros como razão de equivalência entre o agente de gaseificação e a biomassa são determinantes para otimizar as condições de operação adequadas e que proporcionem um gás com alta qualidade<sup>46</sup>.

Na gaseificação existem quatro zonas importantes durante o processo: secagem, pirólise, combustão e redução. As reações na secagem e pirólise geram produtos como água, gases condensáveis, alcatrão, ácidos leves e carvão, sendo estes relevantes para a produção de material sólido (perda de umidade facilita processo posterior de combustão). Em seguida, ocorre a combustão, predominantemente exotérmica em meio heterogêneo (reação gás-sólido), que oxida carbono sólido a CO e CO<sub>2</sub> entre outros constituintes como hidrocarbonetos. Na fase de redução, sendo a mais importante, devido à predominância na formação de H<sub>2</sub> e CO, ocorrem reações endotérmicas e podem estar em meio heterogêneo (gás-sólido) quanto homogêneo (gás-gás)<sup>46</sup>.

No processo de gaseificação, os reatores comumente utilizados são os de leito fixo (contracorrente, co-corrente e fluxo cruzado) e os de leito fluidizado (borbulhante e circulante). Os gaseificadores de leito fixo representam 77,5%, em quantidade, de todos os equipamentos utilizados mundialmente e são mais recomendados para geração de energia em pequenas propriedades devido a facilidades de operação e aplicação de diversas biomassas. Já os de leito fluidizado são mais utilizados em escala industrial, como em processos de craqueamento catalítico na indústria petroquímica. Os de leito fixo, mesmo sendo os mais utilizados, possuem certa perda de eficiência devido à alta produção de alcatrão (grande problema nesse processo)<sup>48</sup>.

Nos últimos anos o desenvolvimento da gaseificação de biomassa vem crescendo, entretanto, a limpeza do gás produzido é sempre colocada como um dos gargalos desse processo. No que diz respeito ao alcatrão, diversas tecnologias ainda estão sendo desenvolvidas para possibilitar uma purificação adequada do gás<sup>49</sup>.

O alcatrão é constituído por hidrocarbonetos de alto peso molecular (hidrocarbonetos com mais de seis carbonos e acima da massa molecular do benzeno)<sup>50</sup>. Na Figura 2.1, é apresentada a composição típica de compostos orgânicos presentes neste subproduto. Esta composição depende diretamente da biomassa gaseificada, mas,

em geral, estão presentes compostos aromáticos gerados devido à condensação dos componentes de degradação da biomassa em altas temperaturas. Estes compostos possuem alto caráter carcinogênico e corresponde ao grande desafio tecnológico, pois a produção é inerente a processos termoquímicos. Em altas concentrações, podem condensar outras substâncias nos filtros da linha do processo, causar entupimentos nas tubulações e depósito de material particulado em setores estratégicos que dificultam a saída do gás<sup>51</sup>.

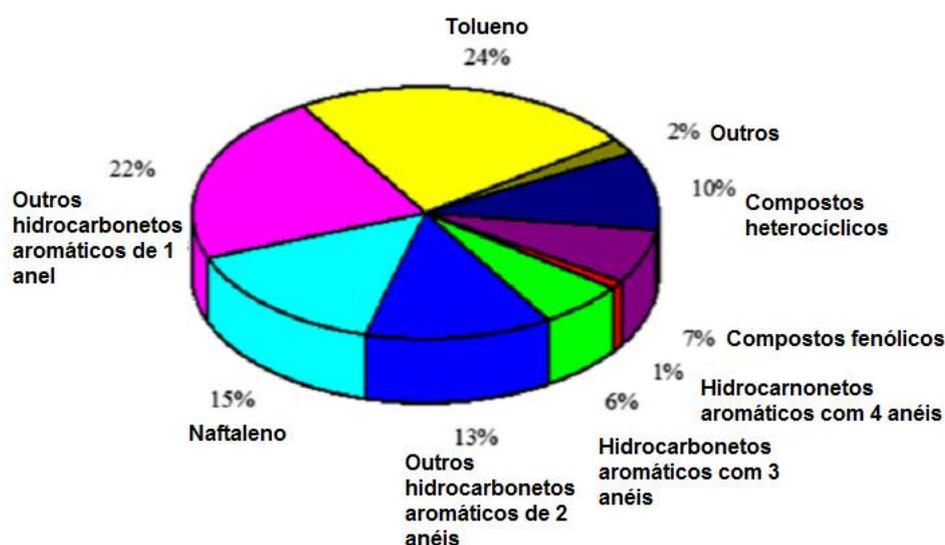


Figura 2.1 - Composição geral do alcatrão produzido a partir de biomassa (adaptado).<sup>51</sup>

Os sistemas de remoção de alcatrão incluem-se como chave no processo de gaseificação à medida que a destinação final do gás é importante, seja para síntese química ou para produção de energia. Caso existam grandes quantidades de alcatrão pode ocorrer processo de condensação prejudicando o funcionamento dos equipamentos. Os sistemas de remoção podem seguir por dois caminhos: método primário onde há a otimização dos parâmetros de gaseificação e os métodos secundários onde são utilizados, por exemplo, ciclones, materiais adsorventes, filtros, leitos de adsorção, torres de lavagem, precipitador eletrostático, remoção por tratamento térmica e remoção catalítica<sup>50</sup>.

O craqueamento catalítico tem sido muito aplicado como forma de retirar o alcatrão do processo podendo aumentar as taxas de conversão para os gases de interesse, uma vez que possibilitam a quebra catalítica de hidrocarbonetos e a utilização de meios

com menor custo. Os catalisadores mais utilizados têm sido à base de metais como níquel e produtos minerais como a dolomita e olivina. Estes catalisadores têm apresentado valores de conversão em torno de 97%. Entretanto, estão sujeitos a constante inativação por depósito em sua superfície, bem como envenenamento por gases derivados de compostos nitrogenados e sulfurados. O acoplamento de métodos de remoção, bem como o desenvolvimento de tecnologia que valorize o reaproveitamento das trocas térmicas e a reutilização dos subprodutos são promissores para o avanço sustentável deste tipo de processo/tecnologia<sup>50,52</sup>.

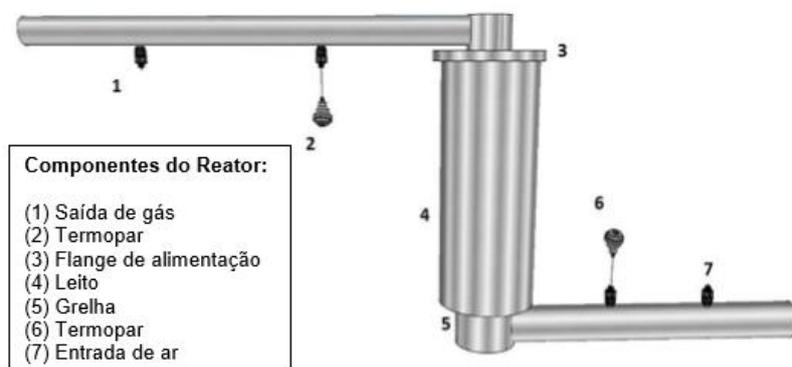
## **2.3 Materiais e Métodos**

### **2.3.1 Materiais**

- Ar sintético analítico 5.0 (99,999%), White Martins;
- Brometo de potássio;
- Nitrogênio analítico 5.0 (99,999%), White Martins;
- Reator de craqueamento térmico (balão de três vias, manta de aquecimento, termômetro, condensador e balão para coletar líquido condensado).

### **2.3.2 Gaseificação**

O sistema de gaseificação utilizado foi realizado seguindo metodologia proposta por Viana<sup>48</sup> e Nakai<sup>53</sup>, onde foi gaseificado o resíduo de madeira de eucalipto (*Eucalyptus spp.*) em um reator de leito fixo do tipo contracorrente. Na Figura 2.2, é possível observar o modelo do equipamento utilizado.

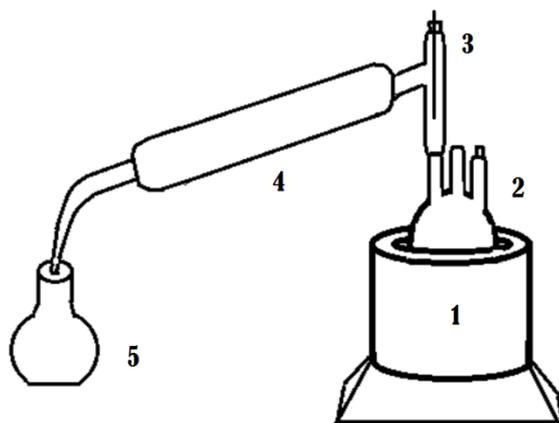


**Figura 2.2 - Modelo do gaseificador de leito fixo do tipo contracorrente utilizado para o experimento.**<sup>48,53</sup>

No sistema de saída do gás estavam acoplados dois kitassatos de 1 L cada, com isopropanol para condensação dos subprodutos do processo (alcatrão) e assim, limpeza do gás obtido. Dessa forma, esta solução de isopropanol com os resíduos foi submetida ao procedimento de evaporação para retirada do solvente, água e ácidos leves dissolvidos para obtenção apenas do alcatrão e aplicação na próxima etapa experimental (craqueamento térmico). O alcatrão obtido foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho e termogravimetria como descrito nos itens 2.3.2 e 2.3.3, respectivamente.

### **2.3.3 Obtenção do carvão a partir do alcatrão pelo Craqueamento Térmico**

Foram utilizados 100 g de alcatrão para o processo de craqueamento térmico em que a temperatura de reação variou de 260 a 450 °C. A Figura 2.3 apresenta o esquema utilizado. Foi introduzido o alcatrão no balão de reação (2) onde, após o processo, foi possível coletar um produto líquido (5 – coleta do bio-óleo) e um subproduto sólido retido no próprio balão de reação (2 – coleta do carvão).



**Figura 2.3 - Esquema do sistema utilizado para o craqueamento térmico. (1) Manta térmica (2) Balão de 3 vias (reacional) (3) Termômetro (4) Condensador (5) Balão coletor de produto condensado.**

Após o procedimento, o carvão produzido foi retirado do balão, seco e armazenado em dessecador. Para sua posterior utilização no processo de sulfonação, descrito no item 4.2.2, o carvão foi triturado por maceração.

Na Tabela 2.1, é apresentado o nome das amostras e a respectiva sigla que o identifica ao logo deste trabalho.

**Tabela 2.1 - Nome das amostras do alcatrão e carvão derivado e respectivas siglas.**

| <b>Nome da amostra</b>                                    | <b>Sigla</b> |
|---|--------------|
| Alcatrão derivado da gaseificação da madeira de Eucalipto | AE           |
| Carvão produzido do craqueamento do Alcatrão              | CA           |

A presente tecnologia foi submetida a estudo de anterioridade em colaboração com Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico da Universidade de Brasília (CDT/UnB) não sendo observado nenhum impeditivo para sua proteção. Sendo assim, a tecnologia teve seu depósito como patente de invenção realizado no dia 30/08/2017 junto ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI), BR 10 2017 018659 8, com titularidade da Fundação Universidade de Brasília.

## **2.4 Técnicas de caracterização**

As técnicas de caracterização para AE e CA foram às análises elementares, análise de infravermelho e análises térmicas, as mesmas são descritas a seguir.

### **2.4.1 Análise Elementar (CHN e FRX/EDX)**

Foram feitas análises elementares de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN) realizada no equipamento da Perkin Elmer 2400 Series II CHN/S (o oxigênio foi obtido por diferença juntamente com o resíduo das análises de TG, bem como a porcentagem de hidrogênio onde se levou em consideração a quantidade de água) e fluorescência de Raios X por energia dispersiva (FRX/EDX), utilizando um espectrômetro da Shimadzu, modelo EDX-720, com tubos de Raios X com alvo de ródio (Rh).

### **2.4.2 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)**

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em um espectrofotômetro VARIAN 640-IR. As medidas foram realizadas usando-se pastilhas de KBr e leituras de número de onda entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### **2.4.3 Análises Térmicas (TG/DTG/DTA)**

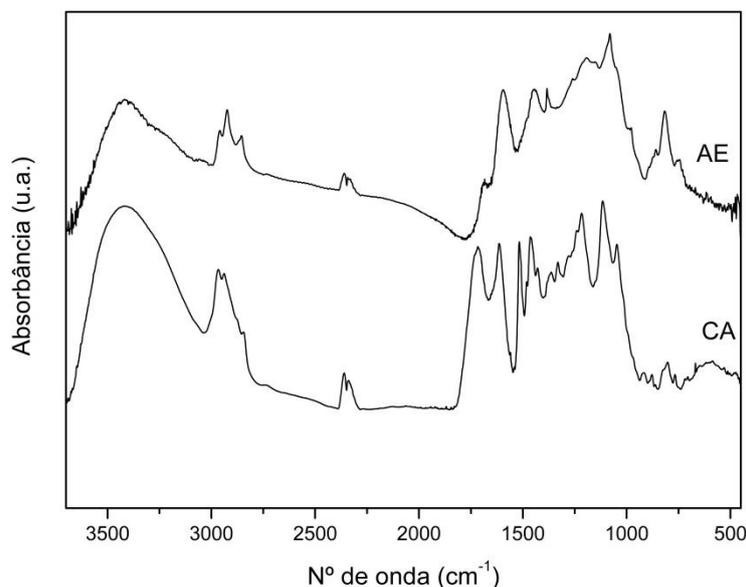
As curvas de TG/DTG foram obtidas em um equipamento marca Shimadzu, modelo DTG-60H, usando ar sintético (99,999%) e nitrogênio (99,999%) como gases de purga (30  $\text{mL min}^{-1}$ ). As análises foram feitas da temperatura ambiente ( $\sim 26\text{ }^\circ\text{C}$ ) até 800  $^\circ\text{C}$  a 20  $^\circ\text{C min}^{-1}$ . Foram utilizadas panelinhas de platina com massa entre 15 e 20 mg para cada análise.

## **2.5 Resultados e Discussão**

### **2.5.1 Caracterização do produto do Craqueamento do Alcatrão**

O alcatrão derivado da gaseificação do eucalipto (AE) bem como o produto derivado de seu craqueamento (CA) foram caracterizados por infravermelho a fim de observar as diferenças quando aplicado o processo térmico, observando as principais funções orgânicas predominantes (espectros apresentados na Figura 2.4). O alcatrão possui composição bem heterogênea podendo conter diversas espécies de

hidrocarbonetos de cadeia longa, bem como os característicos grupos policíclicos aromáticos presentes nesse subproduto.



**Figura 2.4 - Espectro de infravermelho do alcatrão da gaseificação do eucalipto (AE – Alcatrão Eucalipto) e do carvão derivado do craqueamento (CA – Carvão derivado do Alcatrão).**

As principais bandas observadas no espectro de AE foram:  $3400\text{ cm}^{-1}$  atribuído ao estiramento O-H (podendo ser da água ou de compostos fenólicos e carboxilados), estiramento C-H de  $2963\text{ a }2845\text{ cm}^{-1}$  (associado a grupos alquílicos e aromáticos),  $1700\text{ cm}^{-1}$  respectivo ao estiramento C=O, banda em  $1612\text{ cm}^{-1}$  associada à deformação angular da água, banda em  $1451\text{ cm}^{-1}$  associada às deformações angulares de grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , e entre  $750\text{ e }900\text{ cm}^{-1}$  respectivo a deformação de anel aromático; estiramento C-O em  $1257\text{ cm}^{-1}$  e deformação C-O-C em  $1103\text{ cm}^{-1}$  (pode estar associado a éteres e ésteres de cadeia longa); além disso, a presença de estiramentos em  $1450\text{ e }1600\text{ cm}^{-1}$  indicam a presença de grupo C=C característico de espécies aromáticas presentes no alcatrão derivado de biomassa.

Blanco *et al.*<sup>54</sup> em seu trabalho abordaram a caracterização de alcatrão produzido a partir de sistema pirólise/gaseificação de combustível produzido de resíduo sólido urbano (conhecido como RDF – “Refuse Derived Fuel”, em grande parte papel, papelão e plástico separados da coleta dos resíduos urbanos de origem doméstica). No estudo de caracterização por infravermelho desse alcatrão foi observada a presença de bandas respectivas a presença de compostos poliaromáticos ( $3000\text{-}2850$ ,  $1625\text{-}1575$ ,  $950\text{-}800$

cm<sup>-1</sup>), além de estiramentos respectivos a alcenos (1675 e 1325 cm<sup>-1</sup>). Esses dados corroboram com os apresentados para o alcatrão produzido pela gaseificação do eucalipto, uma vez que, mesmo com matéria-prima distinta, o subproduto segue seu perfil de presença de compostos aromáticos e hidrocarbonetos mais pesados.

Já em CA as seguintes bandas são observadas: 3417 cm<sup>-1</sup> respectivo ao estiramento do grupo O-H; 2960, 2924 e 2854 cm<sup>-1</sup> proveniente do estiramento C-H; 1595 e 1444 cm<sup>-1</sup> associado ao estiramento C=C, 1192 e 1082 cm<sup>-1</sup> podendo estar relacionado a estiramento C-O (presente em fenóis) e 815 cm<sup>-1</sup> atribuído a estiramento C=C de anéis aromáticos com substituições. A redução do estiramento em 1700 cm<sup>-1</sup> em CA, em relação a AE, demonstra que o processo de craqueamento foi possível descarboxilar, consideravelmente, a estrutura. Além disso, mesmo com a presença de estiramento na região de 1000 a 1100 cm<sup>-1</sup> em CA pode-se atribuir a ‘desoxigenação’ da amostra tendo em vista que estas bandas passam a ser de compostos fenólicos ou da água, em vez de éteres e ésteres de cadeia longa atribuídos a AE acompanhado da presença de sinais em 1200 e 1300 cm<sup>-1</sup>.

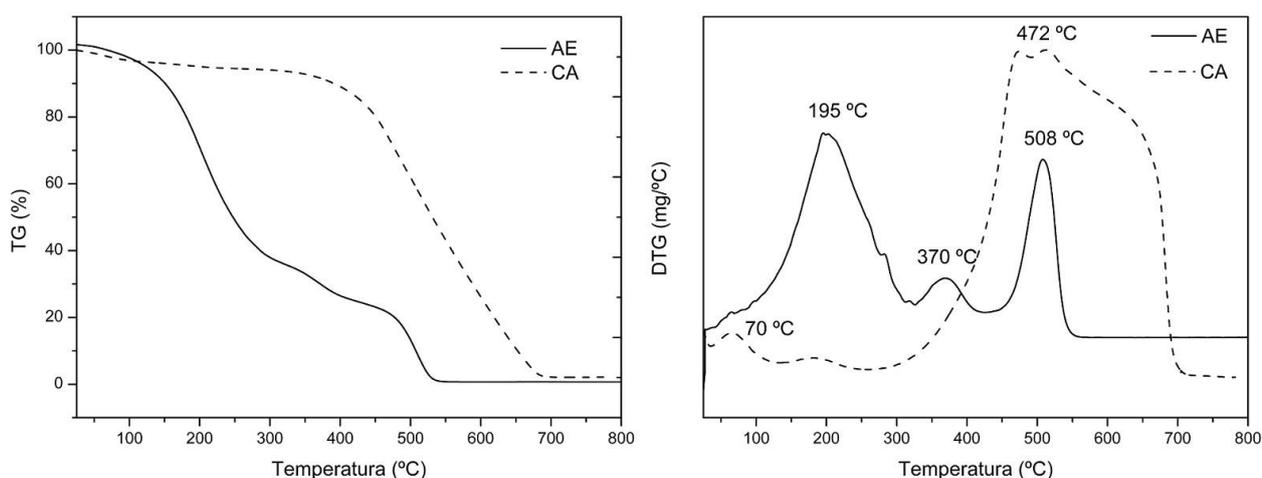
Na Figura 2.5, são apresentadas as curvas de TG e DTG para AE e CA. Há uma diferença considerável nos perfis de degradação térmica de AE e CA. AE possui três perdas mássicas principais, em 195 °C, 370 °C e 508 °C. Sendo um material extremamente heterogêneo (quanto aos vários tipos de hidrocarbonetos presentes) é difícil prever exatamente o que é degradado em cada fase através dessa análise, mas, é possível inferir que as perdas mássicas podem estar relacionadas a compostos de menor peso molecular, como água, remanescentes do solvente em que o alcatrão foi coletado (isopropanol), ácidos orgânicos e hidrocarbonetos mais leves. Em 307 °C e 508 °C acontecem a segunda e terceira perda mássica, proveniente da degradação térmica de compostos de médio e alto peso molecular. A última perda pode estar possivelmente associada a quebra dos grupos policíclicos aromáticos, característicos deste subproduto, e que possuem termo-resistência maior devido a manutenção de uma estrutura ressonante com ligações carbônicas mais fortes.

Já para CA, 3 perdas são identificadas a partir do DTG. As duas primeiras de menor intensidade em 70 °C e 185 °C, relativos à perda de água física e quimicamente adsorvida. A terceira perda mássica, e mais expressiva, tem seu máximo atingido em

472 °C, fruto da decomposição térmica da estrutura carbonácea mais termicamente estável fruto das consequências do craqueamento térmico.

Fazendo um paralelo com o processo de craqueamento térmico de AE, a temperatura utilizada para o processo chegou a aproximadamente 400 °C, podendo observar que os compostos que seriam degradados após essa temperatura permanecem no carvão formado (observado pela proximidade dos picos no DTG em 508 °C para AE e em 472 °C em CA).

Desta forma, o processo térmico (craqueamento) aplicado em AE foi capaz de degradar os compostos de menor peso molecular, bem como, a saída de compostos oxigenados (como inferido pela análise de IV), deixando os compostos de maior peso molecular formar uma estrutura carbonácea mais estável em CA (degradação se inicia próximo de 400 °C), objetivo principal do procedimento de formar uma estrutura carbonácea mais coesa.



**Figura 2.5 - Curvas termogravimétricas (TG) e Derivadas das curvas termogravimétricas (DTG) em Ar sintético do alcatrão (AE – Alcatrão Eucalipto) e do carvão derivado do craqueamento do alcatrão (CA – Carvão derivado do Alcatrão).**

Na Tabela 2.2, é apresentada a análise elementar para CA. Observa-se alto teor de carbono para a amostra, semelhante a alguns carvões produzidos por outros processos termoquímicos, como a pirólise de biomassa lignocelulósica<sup>44</sup>. Na tabela também é apresentado os valores de análise elementar para carvões (*biochar*) produzidos da pirólise de madeira de eucalipto. Os processos de craqueamento e pirólise, ambos processos termoquímicos, se distinguem em alguns aspetos

instrumentais, mas ambos são capazes de produzir materiais sólidos a partir da biomassa com alto teor de carbono.

**Tabela 2.2 - Dados de análise elementar do carvão derivado do craqueamento do alcatrão (CA) e comparação com dados da literatura.**

| <b>Elementos<br/>(%m/m)</b> | <b>CA</b> | <b>Biochar <i>Eucalyptus</i><br/><i>grandis</i> (400 °C)<sup>55</sup></b> | <b>Biochar <i>Eucalyptus</i><br/><i>globulus</i> (500 °C)<sup>56</sup></b> |
|-----------------------------|-----------|---|--|
| C                           | 76,8      | 79,5  | 74,1   |
| H                           | 3,5       | 2,77  | 2,41   |
| N                           | 0,3       | 0,17  | 0,66   |
| O                           | 15,2      | 12,3  | 22,87  |
| S                           | 0,1       | 0,27  | -  |
| Outros                      | 4,1       | 5,0   | 3,25   |

## 2.6 Conclusões

O processo de aproveitamento do alcatrão através do craqueamento térmico é uma das possibilidades de destinação para esse subproduto que gera grandes problemas para os processos de gaseificação. A alternativa de formar novos materiais a partir de resíduos possibilita a integração de tecnologias, tendo em vista que a gaseificação de biomassa já possui objetivo de produzir biocombustível gasoso, a rota de conversão de seu resíduo para formação de outro produto (que assumirá funções diversas em outros processos) agrega valor a toda à cadeia de produção pela gaseificação.

Além disso, o craqueamento possibilitou a produção de um co-produto líquido (bio-óleo), que tem potencial para ser também investigado quanto ao seu uso (na produção de produtos derivados ou no seu refino e utilização direta), ficando estes tópico como perspectiva para futuro aprofundamento nesta investigação.

O processo possibilitou a formação de um produto sólido com características da formação de uma rede carbonácea aromática estável tendo em vista as análises espectroscópicas e termogravimétricas realizadas.

## Capítulo 3 : Bagaço da produção de Cerveja: Caracterização e Pirólise para produção de carvão

### 3 Introdução

#### 3.1 Agroindústria e seus resíduos: produção de cerveja

A indústria da cerveja pode ser considerada uma das atividades industriais mais importantes do século XXI, especialmente no Brasil, cuja formação data de aproximadamente 150 anos. Essa indústria vem se fortalecendo e expandindo seja na criação de novos produtos ou na mudança do modelo de produção e comercialização. Há uma expressiva participação do setor cervejeiro na economia do país, sendo representativo de aproximadamente 1,6% do PIB nacional alcançando anualmente um faturamento de 70 bilhões de reais. Estima-se uma produção de cerveja de 14 bilhões de litros anuais, compondo uma linha de produção que mobiliza até 12 mil fornecedores de bens e serviços e quase 8 milhões de profissionais das mais diversas áreas<sup>57</sup>.

A produção de cerveja no mundo teve um longo período de crescimento nas últimas décadas, impulsionado em grande parte pelo aumento do consumo da bebida em países em desenvolvimento onde o setor produtivo também se instalou. Nacionalmente, a produção também acompanhou o crescimento mundial, como se pode observar pelo gráfico apresentado na Figura 3.1, no qual observa-se que atingiu a produção de 140 milhões de hectolitros e se estabelecendo em terceiro lugar no ranking mundial de produção, ficando atrás apenas da China e dos Estados Unidos<sup>57</sup>.

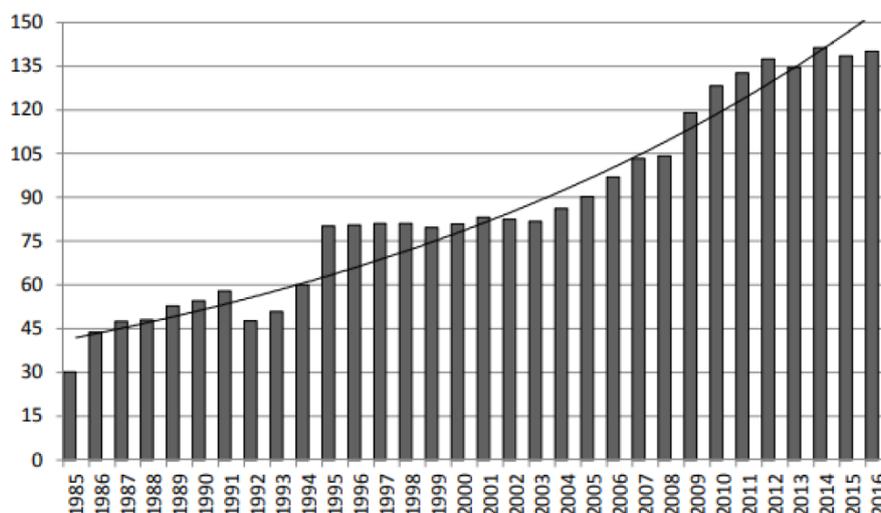


Figura 3.1 - Produção nacional de cerveja (milhões de hectolitros/ano).<sup>57</sup>

A legislação brasileira define como cerveja uma bebida alcoólica com quatro ingredientes principais, malte de cevada, água, lúpulo e levedura (micro-organismo responsável pela fermentação). Parte do malte de cevada pode ser substituído por adjuntos (como arroz, trigo, centeio, milho, aveia e sorgo, todos podendo estar em sua forma integral, em flocos ou em sua parte amilácea). O lúpulo é responsável por fornecer o característico aroma e amargor da cerveja. A levedura também tem papel fundamental no sabor e aroma do produto final, aspectos como tipo de levedura, forma de inoculação, temperatura, contaminação, entre outros aspectos, contribuem com características de extrema importância no tipo de cerveja desejado<sup>58</sup>.

O processo tradicional de fabricação da cerveja compreende uma série de etapas que vão desde a produção do malte a partir da cevada até o envase da bebida. O malte é produzido através do processo de malteação onde ocorre a germinação e secagem controladas da cevada propiciando a formação no malte das enzimas capazes de fragmentar o amido em açúcares fermentescíveis<sup>58</sup>. O malte é triturado e adicionado a tina de mostura onde juntamente com água serão aquecidos para a formação do mosto. Em seguida, ocorre a etapa de filtração (clarificação) onde se separa o bagaço de malte (fase sólida) do mosto (fase líquida). O mosto segue para a etapa de fervura onde é adicionado o lúpulo, depois de resfriado, ele é transferido para fermentadores com a levedura e em seguida, para a etapa final de maturação<sup>59</sup>.

O bagaço de malte (grãos “gastos” do processo), resíduos de lúpulo e fermentos são alguns dos subprodutos gerados na produção de cerveja, sendo capazes de serem reaproveitados. Em especial, o bagaço da produção de cerveja representa cerca de 85% dos resíduos de qualquer cervejaria, gerando grandes volumes de descarte nas indústrias<sup>60,61</sup>. Na Figura 3.2, é apresentado um esquema geral da produção de cerveja com a formação/separação final do bagaço de malte.

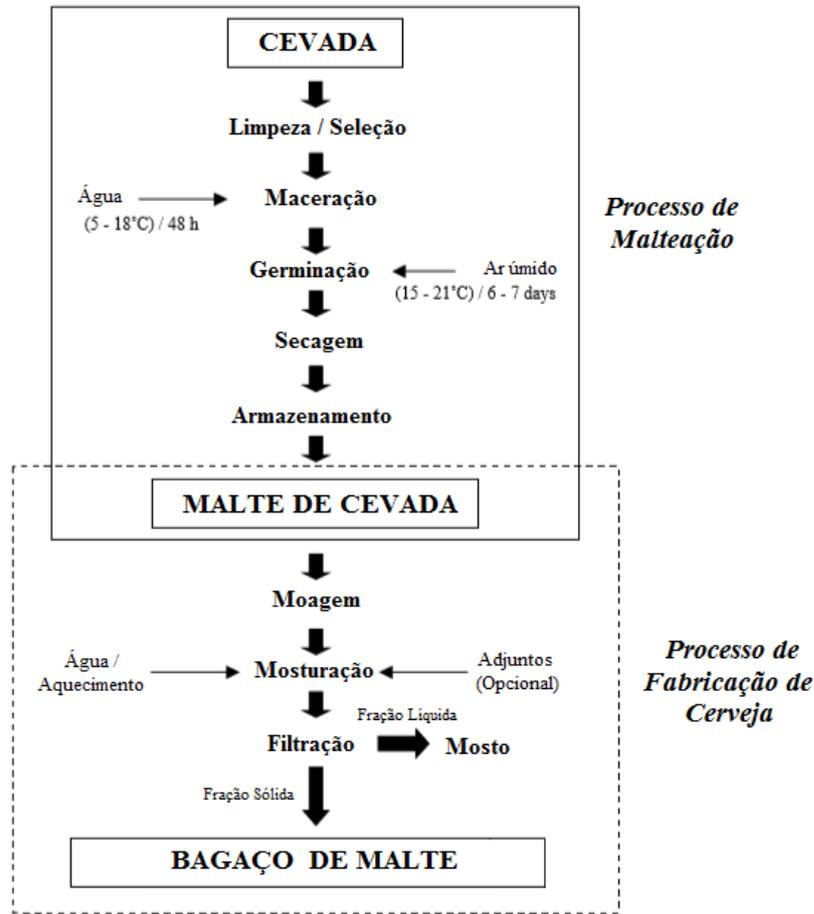


Figura 3.2 - Etapas do processo de produção de cerveja até a separação dos grãos gastos da cerveja ou bagaço de malte (adaptado).<sup>60</sup>

O setor cervejeiro produz para cada 100 L de cerveja de 14 a 20 Kg de bagaço de malte, sendo um volume de resíduo considerável neste nicho industrial<sup>62</sup>. Com essa grande geração de subprodutos, rotas são criadas para dar destino adequado e que apresentem custo benefício viável. O bagaço de malte é destinado em grande maioria para alimentação animal, entretanto, alternativas vem sendo estudadas, como criação de novos produtos e geração de energia que beneficiem a produção de cerveja e, conseqüentemente, o meio ambiente<sup>63</sup>.

Após o processo de mosturação, o bagaço é constituído essencialmente pelas cascas do malte (maior parte celulose e outros polissacarídeos) e lignina, podendo conter lipídeos e proteínas. Na casca remanescente, estão presentes materiais inorgânicos e polifenóis, podendo estar presentes também resquícios de amido que não foi processado durante a mosturação. Em geral, o bagaço é constituído de 20% de

proteínas e 70% de fibras. Tal composição abre um leque de possibilidades para seu reaproveitamento<sup>60</sup>. Atualmente é extensivamente empregado na alimentação animal de bovinos e suínos, porém apresentam amplo potencial para aplicação em outros domínios tecnológicos.

Como foco na sua aplicação em bioenergia, o bagaço pode ser utilizado na produção de biogás, biocombustíveis líquidos e eletricidade através de processos termoquímicos, sendo relatado recentemente sua utilização na produção de butanol, hidrogênio e ácidos carboxílicos<sup>61</sup>. A presença de compostos fenólicos no bagaço também vem sendo explorada, em especial a classe de ácidos hidroxicinâmicos e hidroxibenzóicos (como ácido ferúlico e ácido p-cumárico, relatados devido à alta concentração nos bagaços de cerveja) devido a sua ação anti-oxidante, anti-inflamatória e anti-carcinogênica. Incorporada a produtos alimentícios como biscoitos e pães, o bagaço pode ter efeitos além do que se espera com aumento da quantidade de fibras e proteínas inerentes a inserção de tal biomassa em suas formulações<sup>64</sup>.

As novas pesquisas e estudos realizados com o reaproveitamento do bagaço da produção de cerveja visam a síntese de algum produto, seja para transformação em um novo material, extração/separação de algum componente de interesse ou utilização do bagaço *in natura*, mas todos com foco no aumento do valor agregado para esta cadeia produtiva.

Mello e Mali<sup>65</sup>, utilizaram o bagaço de malte para produção de formas biodegradáveis a partir da mescla com amido de mandioca. O estudo relata a inserção do bagaço de malte, previamente seco, com concentração de 0 a 20% em massa, com relação a quantidade de amido, para a preparação final do polímero biodegradável. Foi avaliada a microestrutura do material formado, assim como, suas propriedades físicas e mecânicas. A inserção do bagaço se fez favorável ao produto até certa concentração, onde foi observada uma diminuição da higroscopicidade da forma.

Fontana *et al.*<sup>66</sup> utilizaram o bagaço como material para biossorção de Pb(II). O bagaço foi previamente seco e triturado e aplicado em ensaios com concentração conhecida de Pb(II). O material foi capaz de biossorver 29,1 mg.g<sup>-1</sup>, mostrando-se promissor para tal finalidade pelo baixo custo e por não necessitar de pré-tratamento dispendioso.

Ravindran *et al.*<sup>67</sup> utilizaram diferentes pré-tratamentos do bagaço de malte para posterior hidrólise. O bagaço foi caracterizado e submetido a seis tipos diferentes de pré-tratamento visando o aumento proporcional do teor de celulose para facilitar a recuperação de açúcares redutores pela hidrólise enzimática. O pré-tratamento alcalino assistido por microondas foi o que obteve melhor desempenho para a posterior hidrólise que obteve rendimento de aproximadamente 229 mg de açúcares redutores / g de bagaço de malte.

Martins *et al.*<sup>68</sup> utilizaram o bagaço de malte para produção de carvão ativado para aplicação no tratamento de água. O bagaço foi submetido a tratamento com  $ZnCl_2$  e em seguida a tratamento térmico a 500 °C em mufla (com lavagem do produto final). O carvão ativado obtido foi aplicado no tratamento de uma rede pluvial local, onde o estudo foi realizado. Este se comprovou muito efetivo, reduzindo em até 99% a turbidez da água.

Mallen<sup>61</sup> relata estudo de secagem do bagaço da produção de cerveja com posterior extração de óleo contido no material para utilizá-lo na produção de biodiesel. A presença de lipídeos no bagaço, que variam entre 3,9% e 13,9% em massa, dão perspectiva favorável para sua extração e transformação. O trabalho relata um quantitativo de 7,5% de óleo extraído e conversão de 83,3% para sua transesterificação com  $H_2SO_4$  e metanol.

Diante disso, tem-se como objetivo deste trabalho estudar o bagaço da produção de cerveja frente a um processo termoquímico visando a produção de material sólido. Esta aplicação integra, dessa forma, outro espectro de cadeias produtivas com este resíduo agroindustrial.

## **3.2 Materiais e Métodos**

### **3.2.1 Materiais**

- Ácido Acético glacial P.A. (Proquimios)
- Ácido sulfúrico (Vetec, 95-99%)
- Amido Solúvel P.A. (Aldrich)
- Ar sintético analítico 5.0 (99,999%), White Martins

- Brometo de potássio
- Celulose microcristalina P.A. (Synth)
- Clorito de Sódio (Acros, 80%)
- Etanol P.A (Dinâmica 99,5%)
- Isopropanol (Vetec)
- Nitrogênio analítico 5.0 (99,999%), White Martins
- Tolueno (Vetec)

### 3.2.2 Prospecção tecnológica

Três perspectivas de prospecção podem ser utilizadas para avaliar o contexto e desenvolvimento de tecnologias e seus nichos de atuação: a tecnológica, científica e mercadológica. A prospecção tecnológica tem como objetivo realizar a pesquisa por meio de patentes, foco deste trabalho. O tema principal pesquisado foi “*bagaço da produção de cerveja*”. Artigos científicos também embasaram a discussão para entender o panorama apresentado pela busca nos registros de patentes. As bases de dados utilizadas para tal estudo foram: *Science Direct*, *Orbit Intelligence* e Instituto Nacional de Propriedade Intelectual (INPI).

O programa *Orbit Intelligence*© foi especialmente utilizado para geração de imagens e gráficos compilando os dados pesquisados nos principais bancos de patentes mundiais. A metodologia se baseia na coleta de títulos e resumos dos documentos de patentes com referência ao tema pesquisado.

A prospecção tecnológica abordada nesse trabalho tem como eixo temático a biomassa oriunda do bagaço da produção de cerveja, tendo em vista a importância de se avaliar a disponibilidade e desenvolvimento de exploração de uma biomassa, aliado ao custo-benefício e suas tecnologias de conversão. Para a pesquisa em questão utilizaram-se dois conjuntos de termos, “*brewing and process and residu\**” e “*spent and grains*”, onde o “*and*” é um operador booleano que tem o objetivo de fazer a busca de todos os termos determinados e “*\**” é um caractere de truncamento capaz de realizar uma busca por um número livre de caracteres após o termo determinado (neste caso “*residu\**” que pode originar a pesquisa por termos como “*residue*” e “*residues*”)<sup>69</sup>.

### 3.2.3 Bagaço de malte da produção de cerveja

Foram utilizados quatro tipos de bagaço de malte, três deles com uma mescla entre malte de cevada e adjuntos (cereais não malteados) e um com 100% de malte de cevada.

O bagaço 100% malte de cevada foi fornecido pela empresa Stadt Cervejaria cuja indústria encontra-se localizada em Luziânia/GO. Os demais bagaços possuem mesclados do malte com cevada, milho (marca Yoki) (45% m/m), milheto (45% m/m) e trigo sarraceno (40% m/m) em sua formulação e foram coletados de produções desenvolvidas no Laboratório de Bioprocessos Cervejeiros e Catálise Aplicada a Energias Renováveis (LaBCCERva/IQ-UnB). Ainda foram utilizadas duas amostras como referência para as análises e para o processo, a celulose microcristalina e o amido.

A seguir na Tabela 3.1, são apresentados os nomes das amostras e as respectivas siglas utilizadas para nomeá-las neste trabalho.

**Tabela 3.1 - Nome das amostras dos bagaços da produção de cerveja e das amostras de referência e respectiva siglas.**

| <b>Nome da amostra</b>  | <b>Sigla</b> |
|---|--------------|
| Bagaço 100% malte de cevada                                     | BC           |
| Bagaço malte de cevada (55% m/m) + milho (45% m/m)              | BM           |
| Bagaço de malte de cevada (55% m/m) + milheto (45% m/m)         | BMt          |
| Bagaço de malte de cevada (60% m/m) + trigo sarraceno (40% m/m) | BS           |
| Celulose Microcristalina  | CM           |
| Amido   | Am           |

Os bagaços com blendas de adjuntos foram escolhidos tendo em vista as pesquisas realizadas no LaBCCERva e se justificam na diversificação de matérias-primas para produção de cerveja, além da comparação entre os produtos finais sintetizados neste trabalho. Além disso, adjuntos como o milho já são amplamente utilizados nas cervejas comerciais produzidas em larga escala, enquanto o trigo sarraceno e o milheto são explorados como insumos capazes de aumentar o valor nutricional das cervejas, possuem baixo custo e são facilmente produzidas na região do Centro-Oeste.

Após a coleta dos bagaços, logo em seguida ao processo de brassagem e retirada do mosto cervejeiro, os mesmos foram armazenados em ambiente refrigerado (-4°C) para sua conservação e posterior tratamento. Os bagaços foram submetidos à secagem em estufa, marca TECNAL, modelo TE 394/1, à 105 °C por 24h.

As amostras foram então trituradas em moedor de disco, marca Arbel. O produto desta primeira moagem foi separado e parte do mesmo foi novamente triturado com objetivo de obter um pó mais fino (utilizado em análises físico-químicas que necessitam de granulometria menor das amostras).

Após trituradas, as amostras foram classificadas por um conjunto de peneiras da marca Bertel, norma ISO 3310/01, utilizando as peneiras de *mesh* 10, 20, 50, 100 e 500.

A biomassa utilizada para as análises físico-químicas foi obtida com granulometria entre 20 e 50 *mesh* para as amostras do primeiro processamento da trituração e entre 50 e 100 *mesh* para as amostras do segundo processamento.

### **3.2.4 Técnicas para caracterização dos bagaços da produção de cerveja**

Os bagaços foram caracterizados pelas análises imediatas (umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo), bem como por sua composição em teor de lignina, holocelulose e extratíveis com objetivo de estudar a composição da estrutura vegetal presente nessas amostras. Além disso, foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização: difração de Raios X (DRX), a fim de verificar as estruturas cristalinas nas amostras, comparando-as com padrões respectivos a sua composição, análises térmicas (TG/DTG/DTA) com o objetivo de avaliar a decomposição térmica e análises elementares de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Oxigênio (CHNO), bem como análise de fluorescência de Raios X por energia dispersiva (FRX/EDX) que caracteriza sua composição elementar.

#### **3.2.4.1 Análise Imediata**

As análises imediatas com as amostras de bagaço, BC, BM, BS e BMt, foram realizadas seguindo os procedimentos da Norma ABNT NBR 8112/86<sup>70</sup>, com adaptações, tendo em vista que a norma refere-se a análise de carvão vegetal e estas são amostras de biomassa. As adaptações consistem na substituição dos cadinhos de platina

por cadinhos de porcelana. As análises imediatas incluem teor de umidade, teor de voláteis, teor de cinzas e teor de carbono fixo. Estas análises estão descritas detalhadamente nos ensaios realizados por Viana<sup>48</sup> que analisou a composição de biomassas provenientes do cerrado.

O teor de umidade foi obtido partindo de 1 g de amostra *in natura*. O ensaio consistiu em colocar as amostras em placas de petri de massa conhecida, e em seguida as mesmas foram colocadas na estufa, marca TECNAL, modelo TE 394/1, a 105°C. As amostras permaneceram na estufa até massa constante. Após tal período, as amostras foram retiradas da estufa, resfriadas em dessecador e após o total resfriamento, as massas das placas de petri com as amostras sem umidade foram anotadas para o cálculo do teor de umidade.

O teor de voláteis foi obtido partindo de 1 g de amostra seca. O ensaio consistiu em colocar as amostras em cadinhos de porcelana de massa conhecida e com tampa, e em seguida os mesmos foram colocados na porta de uma mufla, marca Fornitec, previamente aquecida a 900°C. Os cadinhos permaneceram 3 minutos na porta da mufla e 7 minutos dentro da mesma, com a porta fechada, totalizando 10 minutos. Após tal período os cadinhos foram colocados dentro do dessecador para o total resfriamento, as massas dos cadinhos com os respectivos materiais resultantes foram anotadas para o cálculo do teor de voláteis.

O teor de cinzas foi obtido partindo de 1 g de amostra seca. O ensaio consistiu em colocar as amostras em cadinhos de porcelana de massa conhecida, e em seguida os mesmos foram colocados em uma mufla, marca Fornitec, previamente aquecida a 700°C. Os cadinhos permaneceram no interior da mufla até a calcinação total do material, por um tempo de 5 horas. Após a calcinação os cadinhos foram retirados da mufla e colocados em um dessecador para o total resfriamento. Em seguida, as massas dos cadinhos com as respectivas cinzas foram anotadas para o cálculo do teor de cinzas.

O teor de carbono fixo foi calculado subtraindo 100% dos teores de materiais voláteis e de do teor de cinzas.

#### **3.2.4.2 Teor de Extrativos**

Os experimentos seguem a metodologia descrita nas diretrizes TAPPI 204 om-88 “Solvent Extratives of Wood and Pulp”<sup>71</sup>, com as adaptações.

Foram utilizados 3 balões de 125 mL previamente limpos e secos para cada extração de cada biomassa, que então foram pesados e suas massas anotadas. Preparou-se uma solução etanol:tolueno na proporção em volume de 1:2, respectivamente, sendo 210 mL dessa solução adicionados a cada balão.

Para cada amostra, foram realizados 3 ensaios de extração. Cada réplica foi realizada com 10 g de amostra que foram adicionados em casulos de celulose. Cada casulo foi inserido no sistema de extração *soxhlet*. A análise foi realizada com as 4 biomassas (4 amostras de bagaço), sendo 3 ensaios para cada amostra, foram realizados 12 experimentos.

O solvente do sistema de extração foi renovado após a primeira etapa utilizado a solução de tolueno:etanol trocando-a pelo mesmo volume correspondente, 210 mL, apenas com etanol. Cada extração exigiu um tempo médio de 12 a 18 horas.

Após o período de extração, o solvente foi retirado via evaporação permanecendo apenas 2 mL do solvente com os extratos retidos nos balões de extração. Em seguida, os balões foram colocados em estufa, marca TECNAL, modelo TE 394/1, à 115 °C por 24h e pesados para estimar o teor de extrativos através da massa inicial de amostra e a massa de extrativos retido no balão.

### **3.2.4.3 Teor de Lignina**

Para a análise de lignina as amostras utilizadas de bagaço foram as massas residuais do processo de retirada dos extrativos descritos no item 2.6.2 conforme norma TAPPI 204 om-88. Na determinação do teor de lignina solúvel e insolúvel foram utilizados os procedimentos experimentais: LAP #003<sup>72</sup> e LAP #004<sup>73</sup>, respectivamente.

### **3.2.4.4 Teor de Lignina Insolúvel**

Para esta análise seguiu-se os procedimentos descritos na norma laboratorial LAP #003.

Foram pesadas três amostras de cada biomassa, aproximadamente 300 mg de cada, diretamente em tubos de ensaio que foram identificados. Em cada tubo de ensaio, foi adicionado 3 mL de solução de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 72% (v/v). Em seguida, os tubos de ensaio foram colocados em banho-maria a 30°C, durante 2 horas, onde a cada 15 minutos foi realizado agitação. Após as 2 horas, a mistura de cada tubo de ensaio foi

retirada e repassada para frascos de vidro devidamente identificados. Adicionou-se 84 mL de água destilada em cada frasco. Posteriormente, todos os frascos foram tampados com rolhas de borracha e lacrados com anel de alumínio. Todos os frascos foram colocados em autoclave, por 1 hora a 121°C. Após procedimento na autoclave, os frascos foram resfriados até temperatura ambiente.

Após o resfriamento, os frascos de vidro foram abertos e devidamente filtrados em cadinhos de placa porosa sinterizada. O filtrado foi recolhido em kitassatos distintos, para, posteriormente, se realizar a leitura da solução em espectrofotômetro, marca Perkin Elmer, modelo Lamda XLS+. A lignina insolúvel que ficou retida no cadinho foi lavada com água destilada quente e, posteriormente, todos os cadinhos foram levados para a estufa, por 4 horas.

#### **3.2.4.5 Teor de Lignina Solúvel**

Para esta análise seguiu-se os procedimentos descritos na norma laboratorial LAP #004.

Primeiramente, preparou-se uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4% (v/v), esta solução foi preparada da seguinte forma: mediu-se 3 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 72% (v/v) e diluiu-se a solução em 84 mL de água deionizada. Esta solução foi utilizada para o preparo do branco que foi utilizado no espectrofotômetro de UV-Vis, medindo-se 1 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 4% e diluindo este volume em água deionizada, até completar 10 mL em um balão volumétrico separado e identificado.

O filtrado de cada kitassato, que foi obtido na etapa de filtragem após a autoclavagem dos materiais, foi recolhido, e de cada um deles foi retirado uma alíquota de 1 mL e diluído com água destilada; até completar 10 mL em um balão volumétrico. O espectrofotômetro de UV-vis, marca Perkin Elmer, modelo Lamda XLS+, foi ligado e regulado para o comprimento de onda de 205 nm. A amostra do branco foi colocada em cubeta de referência para calibração do equipamento, a leitura da absorbância do branco foi de 0,000. As alíquotas das amostras foram colocadas na cubetas (uma a uma com a limpeza da cubeta entre cada medida), todas devidamente diluídas e logo em seguida, foram realizadas as leituras das absorbâncias das amostras.

### 3.2.4.6 Teor de Lignina Total

O teor de lignina total deu-se pelo somatório da quantidade de lignina insolúvel e da quantidade de lignina solúvel.

### 3.2.4.7 Teor de Hemicelulose e Celulose

A metodologia descrita por Browing<sup>74</sup> apresenta os passos para o isolamento da holocelulose da biomassa e uma segunda metodologia descrita por Kennedy<sup>75</sup> apresenta os passos para obtenção da celulose a partir dessa holocelulose extraída (e por diferença encontra-se a quantidade de hemicelulose). Ambas metodologias são citadas por Brum<sup>76</sup> e assim descritas a seguir .

Para a análise da holocelulose, 2 g da biomassa previamente seca a 105 °C foram adicionados a um *erlenmeyer* de 125 mL com a adição de 2 mL de uma solução de clorito sódio 30% (%m/v) e 2 mL de uma solução de ácido acético (1:5 v/v). Este *erlenmeyer* foi tampado com outro de menor volume (para retenção do material evaporado) e levado a banho termostaticado com temperatura regulada para 70 °C ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ). Repetiu-se a adição da solução de clorito sódio e ácido acético a cada 45 minutos, totalizando 5 adições. Após esse período, a mistura foi resfriada a 5°C e filtrada em cadinhos de placa porosa. O sólido retido foi lavado exaustivamente com água fria e uma vez com metanol. Em seguida, o material foi levado à estufa à 105 °C para secagem e, então, realizou-se a pesagem para os cálculos de rendimento.

Para análise da celulose, 1 g da holocelulose obtida na etapa descrita anteriormente foram adicionados a um cadinho de porcelana com adição de 15 mL de uma solução de hidróxido de potássio 24% (m/v). A mistura foi mantida sob agitação por 15h à temperatura ambiente. Após o período estipulado, a mistura foi filtrada em cadinhos de placa porosa e o sólido retido foi lavado com 2 porções de uma solução de ácido acético 1% , água destilada até a neutralidade, finalizando com etanol. O sólido retido foi levado para estufa à 105 °C.

A hemicelulose foi calculada por diferença entre o teor de holocelulose obtido na primeira etapa e o teor de celulose obtido na segunda etapa. Ambos os procedimentos foram realizados em triplicata para cada biomassa.

O índice de cristalinidade (IC) foi calculado a partir dos dados de DRX para as amostras de bagaço BC, BM, BMt e BS, bem como para a celulose microcristalina (CM) utilizado como referencia. A equação 2 descrita por Segal<sup>77</sup> foi utilizada para cálculo do IC.

$$IC = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

IC – índice de cristalinidade

$I_{002}$  – máxima intensidade da reflexão do pico cristalino 002 (pico com maior intensidade no difratograma referente a fase cristalina)

$I_{am}$  – Intensidade do pico em  $2\theta = 18^\circ$  referente a parte amorfa.

#### **3.2.4.8 Poder Calorífico**

O poder calorífico foi realizado em calorímetro da marca IKA, modelo C-2000, localizado na Embrapa Agroenergia que colaborou com essa análise. A análise seguiu a norma ASTM D 5865-04 realizadas em triplicata para todas as amostras.

#### **3.2.5 Obtenção do carvão a partir da pirólise do bagaço da produção de cerveja**

Após secos e triturados como descrito no item 3.2.3, as amostras de bagaço foram submetidas ao processo de pirólise em reator de forno tubular, marca EDG 10P-S, com fluxo de  $N_2$  em uma taxa de aquecimento de  $20^\circ C/min$  até  $400^\circ C$ , permanecendo nesta temperatura por 1h. O fluxo de  $N_2$  na seção do forno tubular foi mantido de 5 a 10 min antes do início da rampa de aquecimento, garantindo assim que todo o ar atmosférico fosse retirado do contato com a amostra e apenas  $N_2$  estivesse presente, garantindo regime de pirólise.

Para esse procedimento foram utilizados dois cadinhos de porcelana cada um contendo aproximadamente 4g de amostra (na faixa de granulometria de 20 a 50 *mesh*), sendo os mesmos foram pesados antes e depois da pirólise para fins de cálculo de rendimento.

A fim de comparar os resultados de pirólise das amostras estudadas com alguns de seus componentes estruturais principais, dois padrões foram submetidos ao processo de pirólise, celulose micro-cristalina P.A. (CM) e amido P.A. (Am). Estes dois compostos presentes na biomassa (matriz mais complexa), quando submetidos ao mesmo processo que as amostras estudadas, ajudam a elucidar, o processo de formação do material carbonáceo. Além disso, já são relatados na literatura carvões produzidos a partir de tais insumos, que posteriormente foram submetidos ao processo de sulfonação (objetivo principal da aplicação de tais carvões neste trabalho) e, assim, ajudam como base comparativa para os carvões sulfonados a partir das amostras deste trabalho, no caso o alcatrão (descrito no capítulo 2) e o bagaço da produção de cerveja<sup>78,79</sup>.

As amostras após processo de pirólise foram identificadas seguindo a nomenclatura apresentada na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2 - Nome das amostras dos carvões após pirólise e respectiva siglas.**

| <b>Nome das amostras após pirólise*</b> | <b>Sigla</b> |
|---|--------------|
| Carvão derivado de BC                   | CBC          |
| Carvão derivado de BM                   | CBM          |
| Carvão derivado de BMt                  | CBMt         |
| Carvão derivado de BS                   | CBS          |
| Carvão derivado de CM                   | CC           |
| Carvão derivado de Am                   | CAm          |

\*BC – Bagaço 100% malte de cevada, BM – Bagaço malte de cevada + milho, BMt – Bagaço malte de cevada + milheto, BS – Bagaço malte de cevada + trigo sarraceno, CM – Celulose microcristalina, Am – Amido.

### **3.2.6 Técnicas de caracterização**

Os bagaços da produção de cerveja, as amostras de referência, bem como os carvões produzidos após a pirólise foram caracterizados por análise elementar, análise de infravermelho e análises térmicas descritas nos tópicos do capítulo 2, 2.3.1, 2.3.2 e 2.3.3, respectivamente. Além disso, foi realizada análise por difração de Raios X, descrita a seguir.

### 3.2.6.1 Difração de Raios X (DRX)

As amostras foram submetidas à técnica de difração de Raios X (DRX) obtida a  $2^\circ \text{ min}^{-1}$  com ângulo  $2\theta$  variando de 5 a  $60^\circ$  e incremento de 0,05. Foi utilizado um difratômetro da Rigaku Ultima IV, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  a 35 kV e 15 mA.

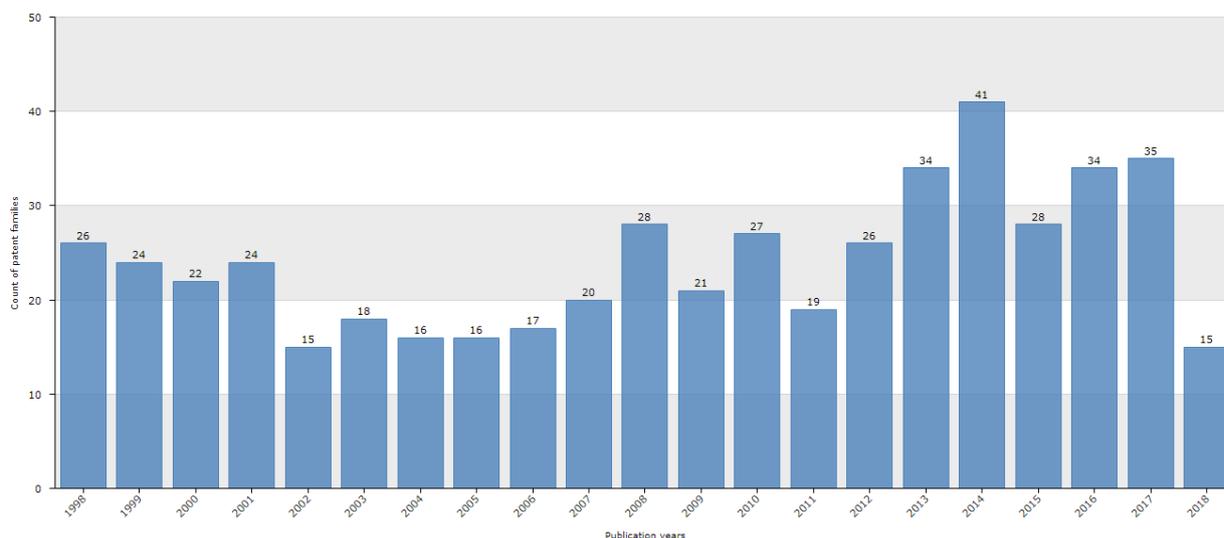
## 3.3 Resultados e Discussão

### 3.3.1 Prospecção Tecnológica sobre o Bagaço da produção de Cerveja

A prospecção por patentes envolvendo o bagaço da produção de cerveja é de extrema importância para auxiliar e avaliar o nível de maturidade das tecnologias que envolvem o assunto, dando embasamento e incentivo para o contínuo desenvolvimento e consequente inovação no setor.

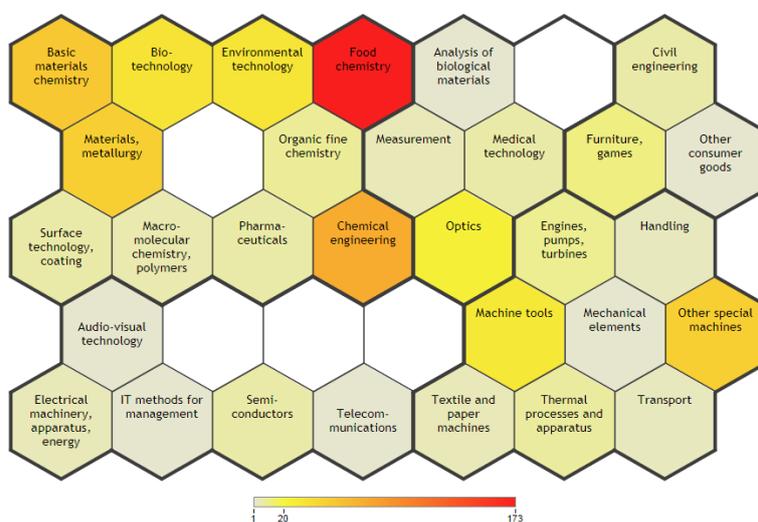
Os termos para bagaço da produção de cerveja encontram-se em duas formas principais, “*malt bagasse*” que significa bagaço de malte, em inglês, e “*brewer spent grains*” ou na sigla “BSG” que significa grãos gastos da cerveja, em inglês. Em grande maioria os trabalhos trazem na forma de BSG tendo em vista o processo aplicado ao malte durante a produção da cerveja.

A Figura 3.3 apresenta os resultados da busca com os termos “spent and grain” compilando o número de famílias de patentes por ano de publicação. Nas famílias de patentes podem ser encontradas um conjunto de patentes que estão relacionados entre si. Os termos pesquisados nessa primeira etapa foram realizados de forma mais genérica para situar o tipo de tecnologia protegida em outros contextos, ou seja, todas as famílias de patentes que incluem “*grãos e gastos*”, onde se inclui o resíduo da produção de cerveja. A média da quantidade de famílias de patentes é de 24, apresentando boa regularidade ao longo dos anos em termos de proteção no assunto.



**Figura 3.3 - Número famílias de patentes por ano de publicação (*spent and grains*) (os dados de 2018 contam as patente publicadas até Março/2018).**

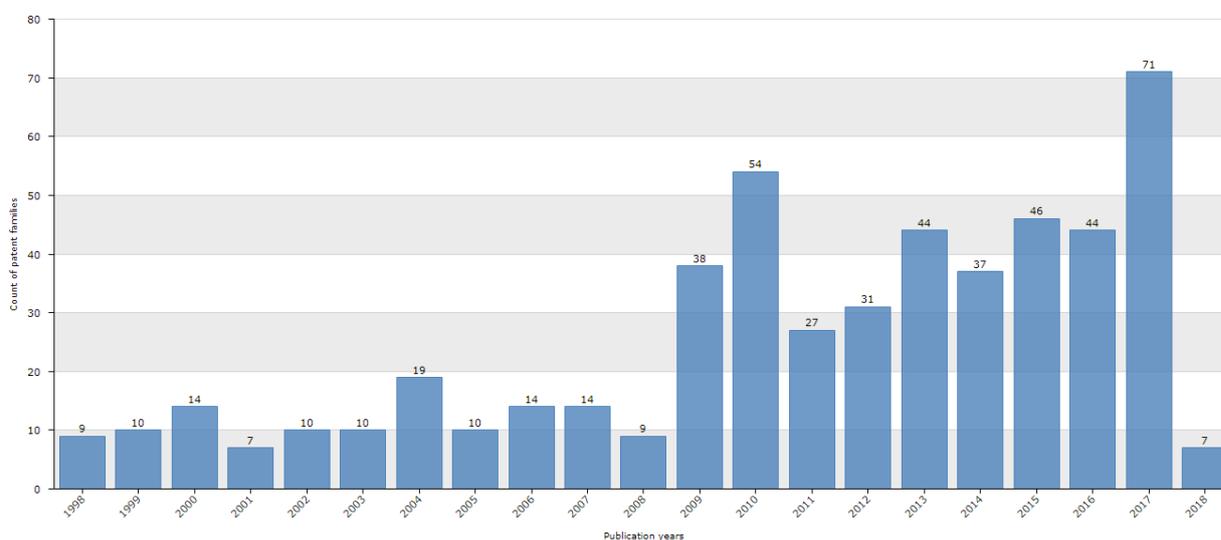
É possível obter, através do mesmo mecanismo de busca, outro tipo de configuração e apresentação dos dados, onde pode-se ver em qual área tecnológica mais tem se protegido. Para os termos “*spent and grains*” a área com maior número de proteções é a de química dos alimentos seguido da engenharia química, química dos materiais, maquinários, materiais e metalurgia, biotecnologia e tecnologia do meio ambiente, sendo que outras áreas também aparecem, mas com menor expressividade, como mostrado na Figura 3.4. Vale ressaltar que os dados dessa figura apresentam o agrupamento por nicho tecnológico de todas as patentes pesquisadas para os termos (ou seja, não estão organizadas em famílias de patentes).



**Figura 3.4 - Domínios tecnológicos em relação ao número de patentes na área (*spent and grains*).**

O aumento no número de termos pesquisados afunila e refina os dados obtidos com a busca patentária. Dessa forma, foi realizada a prospecção utilizando os termos “*brewing and process and residu\**” gerando gráfico da Figura 3.5. Novamente os dados da figura estão apresentados em questão de número de famílias de patentes pelo ano de publicação. Percebe-se um grande aumento no número de proteções entre 2009 e 2017.

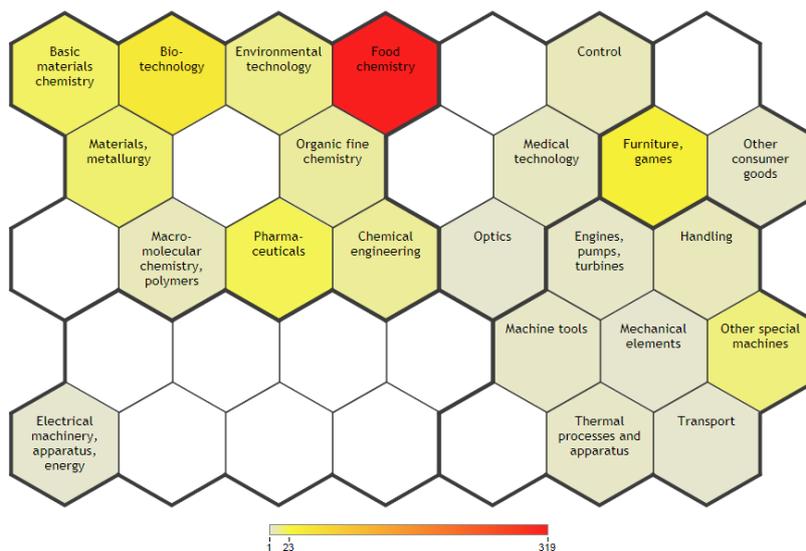
O rápido crescimento nos depósitos pode estar relacionado ao desenvolvimento crescente do setor, seja nas indústrias de grande porte seja nas de pequeno porte, como as microcervejarias. Os incentivos fiscais nos últimos anos para os pequenos produtores de cervejas (micro e pequenas cervejarias) através do Simples Nacional (medida adotada em 2016 que baixa a tributação em 32% para microcervejarias), também pode ter impulsionado o número de depósitos que se reflete na forma como o mercado vem trabalhando pesquisa e desenvolvimento<sup>57</sup>.



**Figura 3.5 - Número de patentes por ano (*brewing and process and residu\**) (os dados de 2018 contam as patente publicadas até Março/2018).**

A Figura 3.6 apresenta a mesma configuração da Figura 3.4, entretanto o gráfico foi construído a partir dos domínios tecnológicos em relação as famílias de patentes (diferente do anterior que poderia considerar todas as patentes relacionadas aos termos pesquisados). No caso da pesquisa para “*brewing and process and residu\**”, a área que

mais se registra patentes é na área de química dos alimentos, seguido biotecnologia, ciência dos materiais e tecnologias do meio ambiente.



**Figura 3.6 - Domínios tecnológicos em relação a quantidade de famílias de patentes na área (*brewing and process and residu\**).**

A pesquisa patentária auxilia no processo de entendimento não só do desenvolvimento na área como também traz aspectos mercadológicos importantes. Com a indústria cervejeira crescendo e o número de proteções acompanhando esse crescimento, novas tecnologias e produtos têm total possibilidade de entrar no mercado de forma competitiva e inovadora.

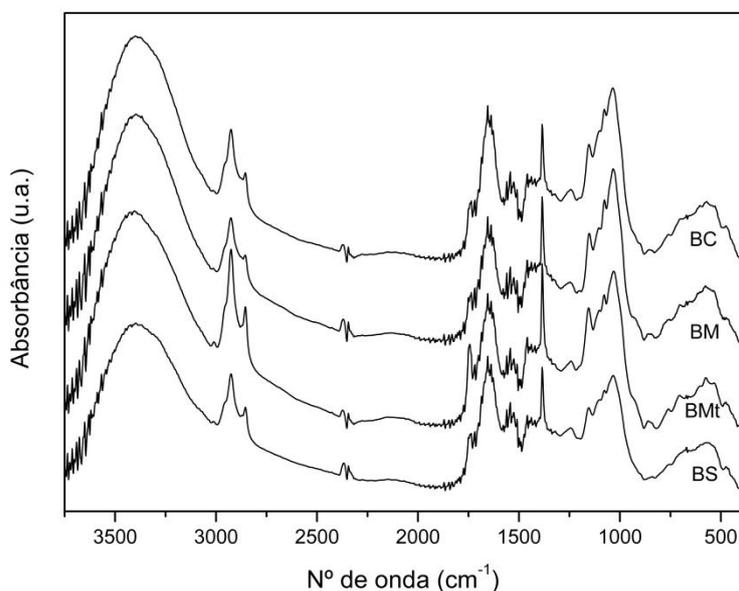
Apesar de a busca de patentes mostrar um domínio preponderante para a química de alimentos e este trabalho focar na aplicação do bagaço para energia (bicombustíveis), tais dados mostram como os nichos industriais tem vasta possibilidade de se ramificar (a valorização de subprodutos é um dos aspectos para fomentar tal interação).

### 3.3.2 Caracterização dos Bagaços da produção de Cerveja

Neste trabalho, explorou-se a utilização de bagaços da produção de cerveja advindos de cervejas produzidas apenas com malte de cevada e com adição de alguns adjuntos, sendo realizada a caracterização a fim de observar se existem mudanças

significativas em sua composição e, conseqüentemente, nos seus derivados (neste caso, nos produtos da pirólise).

Na Figura 3.7, são apresentados os espectros de IV para os 4 bagaços utilizados. Todos apresentaram perfil muito semelhante com valores de bandas bem próximos, exceto a intensidade de algumas bandas específicas.



**Figura 3.7 - Espectro de infravermelho dos bagaços da produção de cerveja (BC – Bagaço 100% malte de cevada, BM – Bagaço malte de cevada + milho, BMT – Bagaço malte de cevada + milho e BS – Bagaço malte de cevada + trigo sarraceno).**

As principais bandas observadas nos quatro espectros foram:  $3394\text{ cm}^{-1}$ , associada ao estiramento O-H (água, compostos fenólicos e alcoóis);  $2925$  e  $2854\text{ cm}^{-1}$ , respectiva ao estiramento C-H;  $1745\text{ cm}^{-1}$  banda de baixa intensidade podendo ser atribuída a C=O;  $1654$  e  $1542\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento de C=C (pode estar relacionada a presença de compostos aromáticos como fenóis e carboxilados presentes nos ácidos orgânicos e na lignina que compõe a estrutura da biomassa);  $1382\text{ cm}^{-1}$ , associada ao dobramento simétrico de  $-\text{CH}_3$ ;  $1033\text{ cm}^{-1}$ , associada a estiramento C-O (presentes em éteres, ésteres, ácidos carboxílicos e alcoóis) e  $1245\text{ cm}^{-1}$ , respectiva ao estiramento C-O-C (presente em éteres e ésteres);  $574\text{ cm}^{-1}$  a dobramento de C-H.

Santos *et al.*<sup>80</sup> trabalharam com o bagaço da produção de cerveja para extração de celulose e produção de derivado, carboximetilcelulose. Primeiramente, foi realizada a caracterização da biomassa de partida. No espectro de infravermelho, foi relatada a

presença de bandas em  $1739\text{ cm}^{-1}$  (C=O de ácidos fenólicos ou de ésteres urônicos presentes na biomassa). Assim como nos bagaços analisados da Figura 3.7, a banda de C=O possui baixa intensidade e está quase sobreposta. Santos *et al.*<sup>80</sup> relataram, também, as bandas em  $1526\text{ cm}^{-1}$  (C=C aromáticos da lignina),  $1247\text{ cm}^{-1}$  (C-O-C) e  $1053$  e  $895\text{ cm}^{-1}$  (C-O de álcool ou vibração de C-H). Este perfil segue o que foi encontrado para os bagaços analisados.

O infravermelho não é capaz de elucidar com clareza a composição específica dos compostos presentes na biomassa, mas através das funções orgânicas é possível inferir a presença de alguns componentes e outras técnicas devem complementar a caracterização da biomassa.

Na Tabela 3.3, são apresentados os valores da análise elementar para os bagaços (BC, BM, BMt e BS) e para CM e Am.

**Tabela 3.3 - Análise elementar dos bagaços da produção de cerveja (BC – Bagaço 100% malte de cevada, BM – Bagaço malte de cevada + milho, BMt – Bagaço malte de cevada + milheto e BS – Bagaço malte de cevada + trigo sarraceno) e das amostras de referência (CM – Celulose microcristalina e Am -Amido).**

| Elementos<br>(%m/m)* | CM   | Am   | BC   | BM   | BMt  | BS   |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|
| C                    | 41,8 | 37,7 | 44,7 | 43,5 | 44,9 | 45,2 |
| H                    | 6,0  | 6,6  | 6,9  | 6,6  | 6,9  | 6,4  |
| N                    | 0,2  | 0,1  | 3,2  | 3,4  | 2,9  | 2,9  |
| O                    | 50,1 | 55,6 | 40,7 | 43,4 | 42,7 | 41,9 |
| S                    | -    | -    | 0,5  | 0,6  | 0,3  | 0,5  |
| Outros               | 1,9  | -    | 4,0  | 2,5  | 2,3  | 3,1  |

\*Os dados apresentados estão em base seca.

As amostras dos bagaços apresentaram teor de carbono semelhante com média de 44,6% ( $\pm 0,8$ ), bem como o teor de hidrogênio com média de 6,7% ( $\pm 0,2$ ), diferenciando-se dos teores encontrados para CM e Am (fruto de uma diferença composicional já esperada para estas amostras de referência e as amostras de biomassa de origem vegetal).

Para os teores de nitrogênio e oxigênio há uma diferença notória. As biomassas apresentam teor de nitrogênio em torno de 3%, enquanto que para CM e Am isso está próximo de zero. Tal resultado é de se esperar tendo em vista que ambos foram

utilizados a partir de reagentes P.A e espera-se que para tais compostos não contenham nitrogênio. Já o teor de oxigênio foi maior para CM e Am (50,1 e 55,6%, respectivamente) em relação as biomassas que giraram em torno de 42,2% ( $\pm 1,2$ ). Os teores de enxofre para BM, BMt e BS ficaram próximos entre 2 e 3%, se destacando apenas para BC cujo valor foi de 4%. A composição em “outros” representa o material inorgânico presente nas amostras. Os bagaços nesta composição contêm Ca, P, K, Si, Fe e Zn, elementos presentes também nos cereais que dão origem ao bagaço.

Ulbrich *et al.*<sup>81</sup> realizaram análises elementares para o bagaço da produção de cerveja (não especificado o tipo), reportando os teores de 50,4% (C), 6,4% (H), 4,1% (N), 34,6%(O) e 0,7% (S). Estes teores estão próximos dos bagaços estudados neste trabalho, levando em conta a variabilidade da matéria-prima utilizada quanto a origem do cereal utilizado na cerveja e as condições do processo de brassagem, vale ainda ressaltar a presença dos adjuntos que podem modificar esse perfil.

Como não existe um valor de referência para a composição elementar do bagaço da produção de cerveja, não é possível fazer uma comparação mais precisa entre os dados produzidos e os dados relatados na literatura. Apesar disso, a análise é realizada como uma das técnicas primárias para elucidar sua composição (e logo diferenciação na adição de outros componentes, como os adjuntos) sendo necessária sua complementação com outras técnicas.

Os dados das análises imediatas (umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo) para os bagaços estão dispostos na Tabela 3.4.

**Tabela 3.4 - Dados da análise imediata dos bagaços da produção de cerveja estudados (BC – Bagaço 100% malte de cevada, BM – Bagaço malte de cevada + milho, BMt – Bagaço malte de cevada + milheto e BS – Bagaço malte de cevada + trigo sarraceno).**

| <b>Composição<br/>(%m/m)</b> | <b>BC</b> | <b>BM</b> | <b>BMt</b> | <b>BS</b> |
|------------------------------|-----------|-----------|------------|-----------|
| Umidade                      | 76,9      | 78,0      | 70,4       | 75,0      |
| Voláteis*                    | 80,3      | 80,8      | 80,9       | 79,5      |
| Cinzas*                      | 3,6       | 2,5       | 2,4        | 3,3       |
| Carbono fixo*                | 16,1      | 16,7      | 16,7       | 17,2      |

\*Os valores estão apresentados em base seca.

O teor de umidade de BC, BM, BMt e BS estão na faixa dos valores relatados em outros trabalhos, onde a umidade do bagaço pode variar de 70% a 90%. Com alto teor de umidade, dois grandes problemas surgem para o processo produtivo: o primeiro, o transporte dessa biomassa é extremamente dificultado, ficando restrito aos produtores rurais próximos, cujas aplicações vão direto para a alimentação animal; o segundo, a degradação e proliferação microbiana se dá com grande intensidade devido ao conteúdo de polissacarídeos, proteínas e, claramente, da água presente. O processo de pré-tratamento via secagem é uma alternativa para assegurar características primárias do bagaço e sua aplicação em outros processos<sup>61,82</sup>.

Em diversos trabalhos o processo de secagem visa a preparação da matéria-prima para adequação as condições operacionais para sua transformação, que por consequência visam a obtenção de um produto com maior valor agregado do que o bagaço de malte de origem.

O teor de voláteis foi semelhante para os quatro bagaços, estando em torno de 80% ( $\pm 0,6$ ). Já o teor de cinzas está em torno de 3% ( $\pm 0,6$ ) uma variação não tão expressiva. O teor de carbono fixo se manteve também sem grandes variações entre os bagaços, com valor médio de 16,7% ( $\pm 0,5$ ).

Balogun *et al.*<sup>83</sup> fizeram a análise do bagaço de malte encontrando para os teores de voláteis, cinzas e carbono fixo, 77,1%, 3,8% e 19%, respectivamente. Para o teor de voláteis os valores encontrados neste trabalho estão acima dos relatados pelo autor, enquanto que para cinzas e carbono fixo estão um pouco abaixo. Tais diferenças podem estar relacionadas justamente sobre a origem do malte utilizado para a produção da cerveja e condições do processo. Comparando os dados entre as próprias amostras, a variação quantitativa não é grande, observando-se que a presença dos adjuntos nos bagaços não trouxe efeitos significativos nestes parâmetros.

Estes dados são importantes, pois podem predizer o comportamento das biomassas frente aos processos de degradação térmica, como o processo de pirólise. Um alto conteúdo de voláteis, para o processo de pirólise, por exemplo, fornece melhores rendimentos na produção de bio-óleo, enquanto que os teores de carbono fixo maiores são preferíveis para produção de *biochar*<sup>43</sup>.

Na Tabela 3.5, são apresentados os valores de composição dos bagaços da produção de cerveja estudados .

**Tabela 3.5 - Dados de composição dos bagaços da produção de cerveja estudados (BC – Bagaço 100% malte de cevada, BM – Bagaço malte de cevada + milho, BMt – Bagaço malte de cevada + milho e BS – Bagaço malte de cevada + trigo sarraceno).**

| <b>Composição<br/>(%m/m)</b> | <b>BC</b> | <b>BM</b> | <b>BMt</b> | <b>BS</b> |
|------------------------------|-----------|-----------|------------|-----------|
| Extrativos                   | 18,7      | 25,1      | 18,5       | 9,1       |
| Celulose                     | 11,6      | 8,8       | 8,2        | 17,5      |
| Hemicelulose                 | 32,5      | 30,1      | 32,1       | 42,3      |
| Lignina<br>insolúvel         | 22,7      | 20,1      | 22,5       | 30,4      |
| Lignina solúvel              | 11,3      | 8,2       | 8,5        | 8,7       |

Os dados do teor de extrativos ficaram bem heterogêneos entre si variando de 25,1% para BM a 9,1 % para BS. Os extrativos são essencialmente compostos orgânicos menores, como ácidos carboxílicos e aldeídos. No processo, ocorre, também, a extração de alguns ácidos graxos que podem estar presentes (normalmente reportado como teor de lipídeos, mas o processo de extração de dá no mesmo). Como foi variada a composição dos adjuntos, estes contribuem na modificação desse perfil.

Santos *et al.*<sup>84</sup> reportaram a análise do bagaço de cerveja em cinco análises principais: teor de umidade, proteína, teor de gorduras, teor de cinzas e teor ácidos fenólicos em um lote com 8 amostras. Nos dados reportados, o teor médio de cinzas é de 3,4%, enquanto que para gorduras é de 5,6% (essas gorduras são extraídas com o solvente detil éter em extrator *soxhlet*, como realizado neste trabalho para análise de extrativos, embora usem solventes diferentes). Os dados de cinzas corroboram a análise feita para os bagaços aqui estudados, enquanto que o teor de gorduras (lipídeo) é bem destoante dos dados, voltando a ideia de que a composição do bagaço pode alterar seu perfil de extrativos, bem como a metodologia utilizada para extração (utilização de solventes diferentes).

Os teores de celulose (média de 11,5% ( $\pm 4,3$ )) e hemicelulose (média de 34,3% ( $\pm 5,5$ )) permaneceram com valores próximos para BC, BM e BMt, enquanto que para o

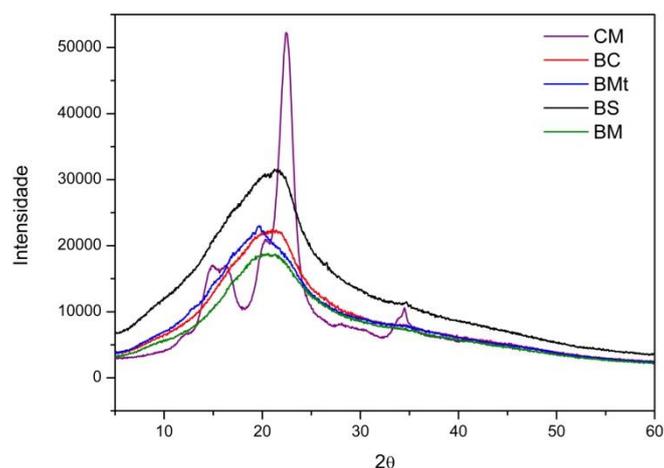
BS estes valores aumentam, celulose para 17% e hemicelulose para 42%. Tal mudança é fruto da composição estrutural do trigo sarraceno cujas fibras vegetais das cascas do grão estão em grande quantidade e proporcionam um aumento proporcional a mistura com o bagaço de malte<sup>85</sup>. Percebe-se que as médias dos teores de celulose e lignina estão com desvios padrões maiores do que aqueles apresentados na comparação dos resultados das médias da análise elementar (Tabela 3.3), resultado este concordante com o esperado para a análise tendo em vista que as contribuições dos adjuntos fazem diferença em sua composição e conseqüentemente variam os teores dos componentes e estruturais da biomassa.

As amostras de bagaço apresentaram valores para o teor de lignina bem dispersos. O valor médio de lignina total (solúvel e insolúvel) é de 33,1% ( $\pm 4,6$ ). Tal resultado aponta uma quantidade significativa deste componente nas biomassas, fato de extrema importância para utilização deste recurso em processos de termoconversão (tendo em vista que a lignina é o componente com maior resistência térmica e confere maiores teores de produto sólido dependendo das condições experimentais). BS, assim como para o teor de hemicelulose, se destaca dos demais com teor de lignina total de 39,1%, novamente relacionado a origem do cereal utilizado como adjunto, neste caso o trigo sarraceno (cujas cascas permanecem no bagaço após etapa de mosturação)<sup>85</sup>.

A difratometria de Raios X auxilia no processo de elucidação da matriz em termos de sua estrutura. Em especial para espécies vegetais, algumas estruturas possuem fases cristalinas capazes de difratar com os Raios X, como a celulose em sua fase cristalina.

Na Figura AI.1 no Anexo I, são apresentados os difratogramas separadamente para cada bagaço estudado. Em cada um, foi marcado o valor de  $2\theta$  de maior intensidade.

Os difratogramas das amostras foram sobrepostos com o da celulose microcristalina, seguindo a escala apresentada fornecida pelos dados de na análise do equipamento, estando apresentada na Figura 3.8.



**Figura 3.8 - Difratogramas de Raios X dos bagaços (BC – Bagaço 100% malte de cevada, BM – Bagaço malte de cevada + milho, BMt – Bagaço malte de cevada + milheto e BS – Bagaço malte de cevada + trigo sarraceno) e da celulose microcristalina (CM).**

As biomassas apresentaram os seguintes valores de  $2\theta$  com maior intensidade: BC ( $21,05^\circ$ ), BM ( $20,6^\circ$ ), BMt ( $19,7^\circ$ ) e BS ( $21,55^\circ$ ). Mello *et al.*<sup>65</sup> caracterizaram o bagaço de malte para sua inserção na produção de formas biodegradáveis, e utilizou o DRX no trabalho para comparar a inserção da outra matriz na composição da forma. É relatado um valor de  $2\theta$  de  $20,9^\circ$  atribuído a celulose cristalina, valor próximo dos encontrados para os bagaços neste trabalho. O ângulo BS um pouco destoante dos demais vai de encontro com o encontrado na análise de composição, onde este tinha a maior quantidade de celulose. Mello<sup>65</sup> aponta que pela presença de proteínas e oligossacarídeos no bagaço, por esta possuir arranjo tridimensional muito complexo, é dificultado o processo de cristalização.

Com os dados dos valores de  $2\theta$  de maior intensidade para cada amostra foi possível realizar o estudo do índice de cristalinidade. Conhecer a cristalinidade do material auxilia no entendimento do comportamento das biomassas frente a processos de conversão (como é o caso deste trabalho onde se deseja produzir um carvão via processo termoquímico, pirólise).

Park *et al.*<sup>86</sup> trazem em seu trabalho diferentes métodos para avaliação qualitativa e quantitativa de celulose. São reportados diversos métodos para avaliação do índice de cristalinidade de celulose, entre eles o método aqui descrito e testado por

Segal *et al.*<sup>77</sup>, cuja metodologia de separação e quantificação da celulose é citado no presente trabalho.

Segal *et al.*<sup>77</sup> dispõe do método de índice de cristalinidade a partir da relação entre a máxima intensidade do pico de difração 002 (pico respectivo a parte cristalina da celulose) e o mínimo de intensidade entre os picos de difração 101 e 002 (como apontado na Figura 3.9) (respectivo a parte amorfa da celulose). Nesta metodologia é atribuído o pico em  $2\theta = 18^\circ$  à celulose amorfa. Park *et al.*<sup>86</sup> deixa claro que frente aos demais métodos para cálculo do índice de cristalinidade via análise de DRX, a metodologia de Segal é apenas adequada para rápida comparação relativa entre amostras e não quantificação do teor de celulose cristalina e amorfa devido a outros parâmetros que não são levados em consideração.

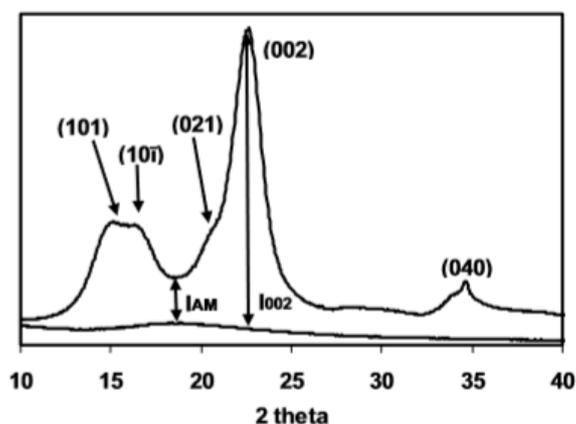


Figura 3.9 - Modelo de difratograma de Raios X para a celulose (adaptado).<sup>86</sup>

Assim, para análise do IC foi utilizada a equação 2 descrita na metodologia, tendo como referência de intensidade o máximo valor do pico 002 e o mínimo valor de intensidade entre os picos 101 e 002 ficando padronizado em  $2\theta = 18^\circ$ .

A Tabela 3.6, apresenta os valores de índice de cristalinidade para os bagaços da produção de cerveja e para a amostra de referência (CM), bem como uma comparação com valores da literatura para outras biomassas.

**Tabela 3.6 - Índice de cristalinidade (IC) para os bagaços da produção de cerveja (BC – Bagaço 100% malte de cevada, BM – Bagaço malte de cevada + milho, BMt – Bagaço malte de cevada + milho e BS – Bagaço malte de cevada + trigo sarraceno), celulose microcristalina (amostra de referência) e comparação com a literatura.**

| <b>Amostra</b>    | <b>IC (%)</b> |
|-------------------|---------------|
| CM                | 80,2          |
| BC                | 17,1          |
| BM                | 14,9          |
| BMt               | 12,9          |
| BS                | 14,9          |
| BSG <sup>80</sup> | 27,3          |

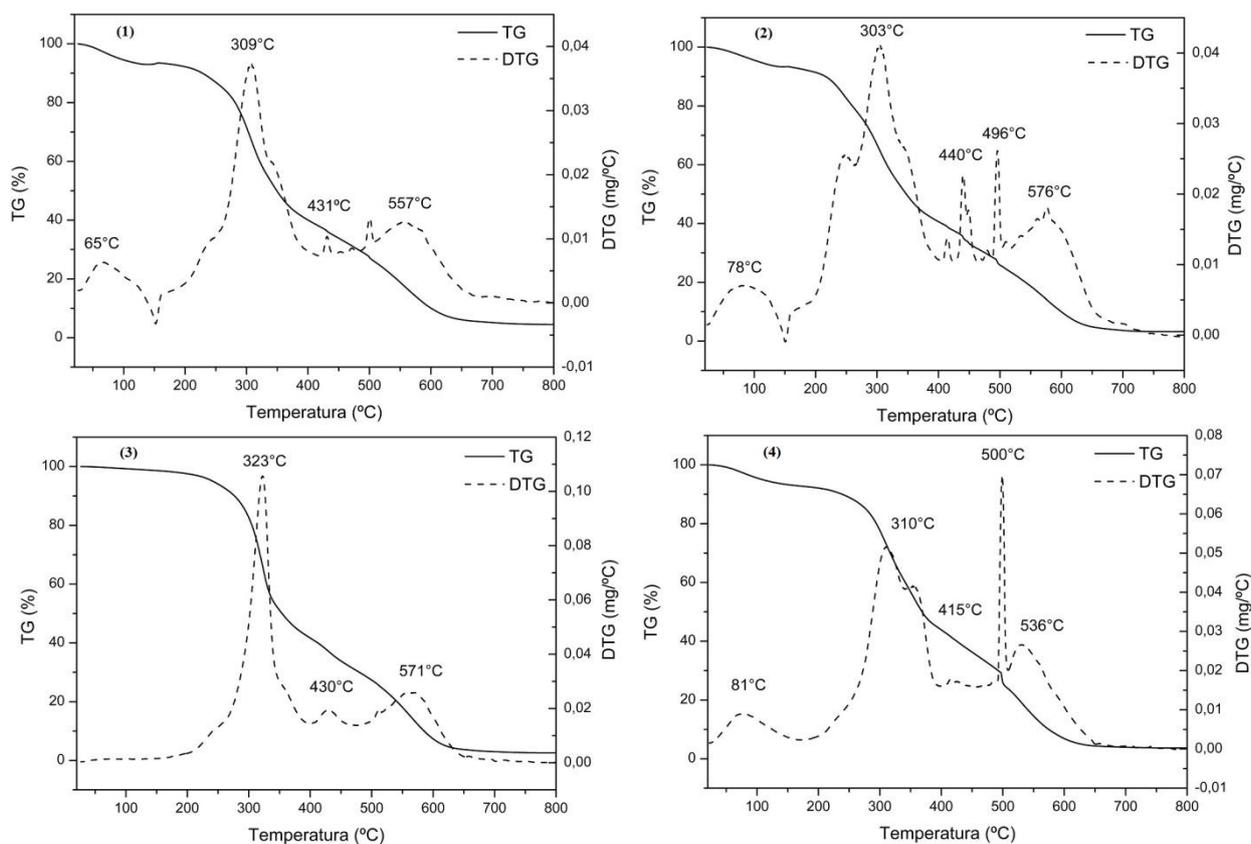
As biomassas estudadas apresentaram diferenças significativas nos dados de índice de cristalinidade. Para BC que apresenta valor superior, justifica-se o valor encontrado pela maior quantidade oriunda do cereal de origem, cevada. As demais amostras, os valores encontrados são menores em decorrência da presença de adjuntos que diminuem a proporção de bagaço de malte na amostra. É ainda apresentado outro valor para trabalho de Santos<sup>80</sup> que também realizou análises de caracterização para o bagaço de malte (BSG), sem a presença de adjuntos. O valor destoante das amostras analisadas neste trabalho pode estar relacionado à origem do malte utilizada para a produção da cerveja ao qual foi coletado seu bagaço.

Para este estudo, tal dado é interessante do ponto de vista das propriedades da celulose frente ao processo térmico aplicado através da pirólise dos bagaços. A celulose cristalina tem maior estabilidade térmica do que a amorfa, devido ao arranjo tridimensional das cadeias organizadas pela presença de ligações intermoleculares, favorecendo a coesão entre seus componentes. Tal característica é ideal para a formação do carvão, tendo em vista que, com a temperatura e tempo utilizado no sistema de pirólise (400 °C por 1h) a celulose cristalina se degrada em temperaturas maiores, contribuindo para a formação da rede carbonácea<sup>87</sup>.

Observando a Figura 3.8 e a Tabela 3.6, é possível enxergar que o pico do plano 002 presentes nos bagaços está próximo do mesmo pico para CM, que possui cristalinidade de 80%. Desta forma, comprova-se a presença de celulose cristalina nas biomassas estudadas, e mesmo com a contribuição da celulose amorfa é um componente

que se alia aos demais compostos que possuem maior termoestabilidade (lignina) para o processo seguinte de tratamento térmico.

Outra análise de extrema importância para a caracterização de biomassas é seu perfil de degradação térmica. A seguir nas Figuras 3.10 e 3.12 são apresentadas as curvas de TG e DTG em Ar sintético de BC, BM, BMt e BS, bem como de CM e Am, respectivamente.



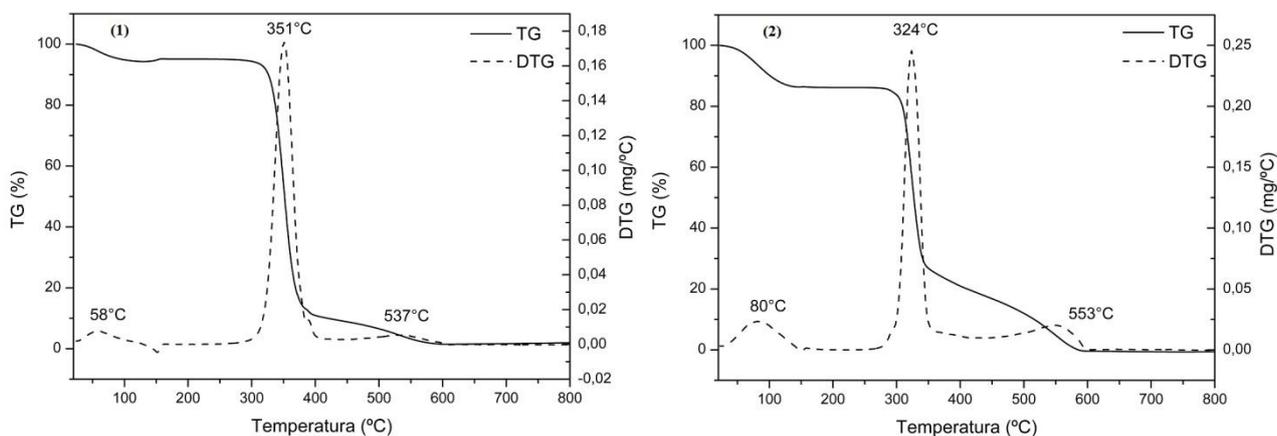
**Figura 3.10 - Curvas termogravimétricas (TG) e derivadas das curvas termogravimétricas (DTG) em Ar sintético dos bagaços: BC – Bagaço 100% malte de cevada (1), BM – Bagaço malte de cevada + milho (2), BMt – Bagaço malte de cevada + milheto (3) e BS – Bagaço malte de cevada + trigo sarraceno (4).**

Para as curvas das biomassas é possível identificar quatro perdas mássicas principais, tais perdas são melhor identificadas pelo DTG onde é possível ver a temperatura onde a perda mássica foi máxima. A primeira perda até 100 °C respectiva a perda de umidade residual nos materiais. A segunda em torno de 300 °C onde é iniciado o processo de perda mássica da hemicelulose e da celulose. A terceira em torno de 430 °C, nas curvas de DTG não é possível observar essa perda de forma expressiva tendo

em vista baixa intensidade do pico nesta região. Tal perda está associada a saída final da hemicelulose e celulose. A última perda mássica ocorre em torno de 570 °C associada a perda da lignina. Através das análises de composição das amostras, a quantidade de lignina é expressiva corroborando o que foi observado nas análises térmicas. Vale ressaltar que a lignina é o componente mais termoestável dentre os constituintes da biomassa, e se degrada ao longo de toda a rampa de aquecimento (estando sobreposto as perdas em temperaturas mais baixa respectivas a hemicelulose e celulose)<sup>88</sup>.

Analisando os dados de composição dos bagaços (apresentados na Tabela 3.5) e os dados das curvas termogravimétricas (Figura 3.10) pode-se fazer uma correlação entre os valores das perdas mássicas e os valores da composição para cada componente. Esta comparação é um pouco delicada tendo em vista que as faixas de perda mássica de cada componente não são precisamente delimitadas, tendo em vista que alguns componentes se degradam em uma faixa mais ampla de temperatura. Fazendo este paralelo, uma faixa de decomposição térmica onde podemos fazer uma comparação mais precisa está entre 500 °C e 800 °C, onde, a lignina remanescente na biomassa é degradada (componente mais termicamente estável e último a ser degradado). Analisando as perdas nessa faixa para BC, BM, BMt e BS os valores correspondentes são de 22,7%, 22,6%, 24,7% e 28,2%, respectivamente. Estes valores se aproximam da análise de composição para a lignina insolúvel (apresentada na Tabela 3.5) onde os percentuais obtidos para as amostras foram de 22,7%, 20,1%, 22,5% e 30,4%, respectivamente.

Frente o objetivo de realizar um processo termoquímico com as biomassas estudadas, conhecer o perfil termogravimétrico das mesmas é de extrema importância para entender seu comportamento nas condições operacionais desejadas para o processo. A exemplo da produção de carvão na pirólise que está diretamente relacionada a quantidade de lignina na amostra, alguns autores atribuem a lignina como principal componente de controlar a taxa da reação de pirólise, bem como as conversões e composição dos produtos<sup>16,88</sup>.



**Figura 3.11 - Curvas termogravimétricas (TG) e derivadas da curva termogravimétrica (DTG) em Ar sintético das amostras de referência: CM – Celulose microcristalina (1) e Am – Amido (2).**

Para as curvas de TG e DTG da celulose e do amido (Figura 3.11), ambas apresentam perfil de degradação muito semelhante. Tendo em vista que ambos são carboidratos constituídos pelo mesmo monossacarídeo, espera-se que as perdas sejam realmente semelhantes. Há uma diferença, entretanto, quanto ao início da perda mássica mais acentuada em 351°C para a celulose e 324 °C para o amido. O amido, assim como a celulose, é constituído de unidade de glicose ligadas  $\beta$  (1,4) para a celulose e  $\alpha$  (1,4) para o amido. Entretanto, o amido pode estar também configurado com ligações  $\alpha$  (1,6) capaz de formar um arranjo tridimensional chamado de amilopectina.<sup>89</sup> Com esse arranjo menos organizado a degradação térmica se dá de forma mais facilitada, enquanto que na celulose o grau de organização da estrutura (mais empacotado) confere maior resistência a degradação térmica.

Foram realizados os testes de poder calorífico superior (PCS) para todos bagaços. Os valores de PCS estão apresentados na Tabela 3.7. Com a finalidade produzir um material carbonáceo através do processo de pirólise dessas biomassas é importante saber a quantidade de energia armazenada, sendo ela passível de ser aproveitada durante o processo.

**Tabela 3.7 - Valores de poder calorífico superior (PCS) para as amostras de bagaço de cerveja: BC – Bagaço 100% malte de cevada, BM – Bagaço malte de cevada + milho, BMt – Bagaço de malte de cevada + milheto e BS – Bagaço de malte de cevada + trigo sarraceno.**

| Amostras de bagaço | PCS (MJ/Kg) |
|--------------------|-------------|
| BC                 | 19,7        |
| BM                 | 19,3        |
| BMt                | 19,8        |
| BS                 | 19,7        |
| BSG <sup>83</sup>  | 21,7        |

Os bagaços apresentaram valores de PCS bem próximos, em média 19,6 ( $\pm 0,2$ ) MJ/Kg. Balogun *et al.*<sup>83</sup> realizaram o mesmo tipo de análise para o bagaço de malte (BSG) em seu estudo, reportando o valor de 21,7 MJ/Kg, apontando que tal valor é relativamente alto dentre as biomassas lignocelulósicas e que tal recurso é ótimo para processos de decomposição térmica. Esta análise aponta que os bagaços podem ser utilizados e aproveitados em outros processos de conversão termoquímicos e que, em reator adequado, não só o carvão pode ser separado como também a fração gasosa e fração líquida (bio-óleo).

### 3.3.3 Caracterização do produto da pirólise dos bagaços da produção de Cerveja

A escolha dos parâmetros para processo de pirólise realizado com os bagaços da produção de cerveja estudados, se deu com base no que é reportado na literatura quanto à produção de materiais carbonáceos a partir de biomassa, em especial aqueles que são produzidos com alguma finalidade catalítica.

Na Tabela 3.8, são apresentados os valores dos percentuais em massa resultante da degradação térmica controlada da análise de TG (em atmosfera de N<sub>2</sub>) e os rendimentos reais da pirólise realizada no reator tubular.

A análise prévia de TG fornece dados importantes quanto a estrutura dos materiais lignocelulósicos (como observado da análise dos TGs da Figura 3.10) e ainda pode ser utilizado para prever o comportamento térmico em termos de rendimento em uma dada faixa de temperatura. Este procedimento foi realizado para as biomassas a fim

de adiantar qual seria a massa aproximada de carvão que poderia ser recuperada do processo. Evidente que acontecem flutuações quando esses dados são obtidos diretamente do processo com o reator utilizado para a pirólise (tempo de residência, fluxo da atmosfera e rampa de temperatura, que mesmo sendo a mesma utilizada no TG e na pirólise podem ter pequenas diferenças instrumentais).

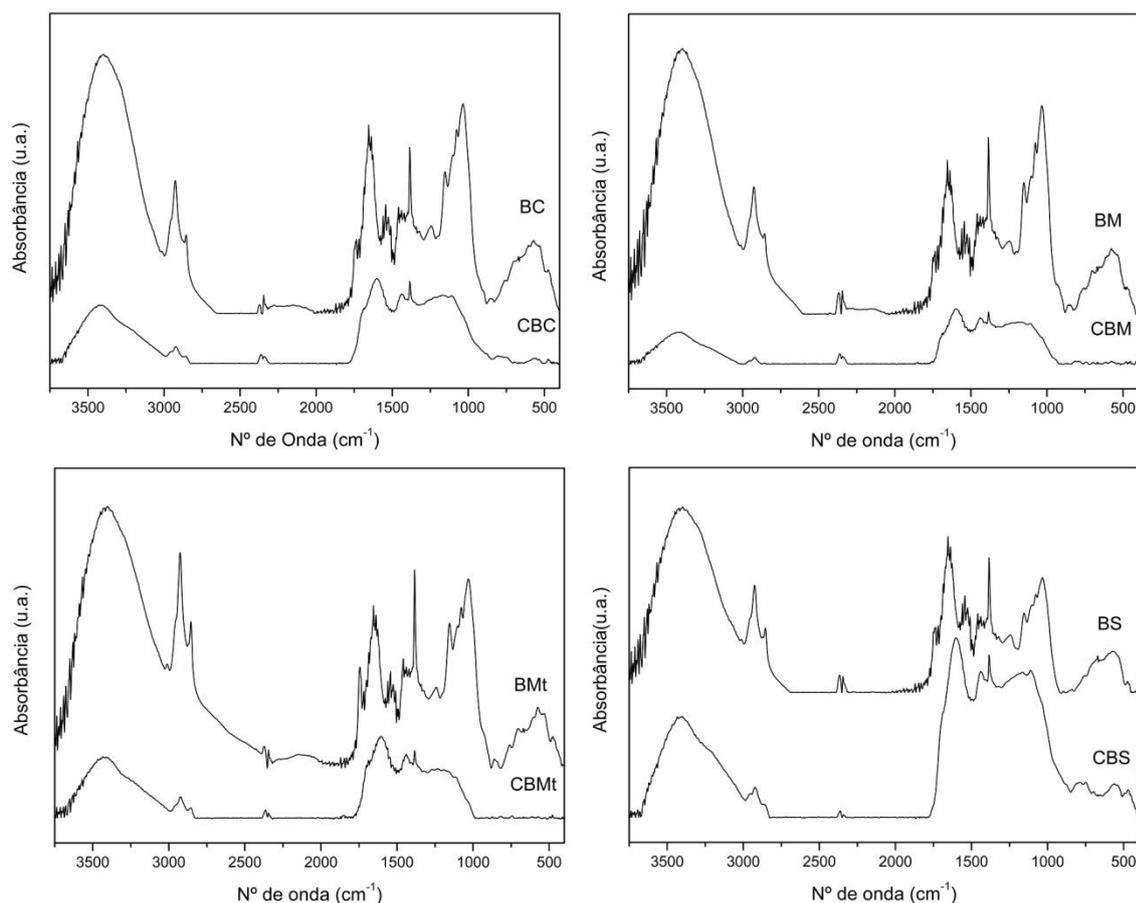
**Tabela 3.8 - Rendimento mássico (%m/m) do processo de pirólise dos bagaços da produção de cerveja (BC – Bagaço 100% malte de cevada, BM – Bagaço malte de cevada + milho, BMt – Bagaço malte de cevada + milho e BS – Bagaço malte de cevada + trigo sarraceno), da celulose (CM) e do amido (Am) em comparação com o rendimento mássico estimado através da análise termogravimétrica.**

| <b>Amostras</b> | <b>Percentual em massa resultante do TG até 400 °C em N<sub>2</sub>*</b> | <b>Rendimento mássico na pirólise (%)</b> |
|-----------------|--|---|
| CM              | 17,7   | 26,9                                      |
| Am              | 31,6   | 23,7                                      |
| BC              | 44,7   | 37,7                                      |
| BM              | 44,5   | 35,8                                      |
| BMt             | 43,1   | 35,8                                      |
| BS              | 44,7   | 36,0                                      |

\*A perda mássica no TG foi calculada em relação a perda mássica entre 100 °C e 400 °C (considerando a umidade residual presente até 100 °C).

É possível observar que os rendimentos mássicos previstos pelo TG foram maiores do que os rendimentos experimentais utilizando o reator de pirólise. O tempo de residência no reator com a manutenção de 1h fez com que a degradação térmica fosse mais efetiva para o material. Evidente que o dado que interessa é obtido na pirólise, mas os dados TG podem nos fornecer uma previsão mesmo que simples de como será tocado o processo.

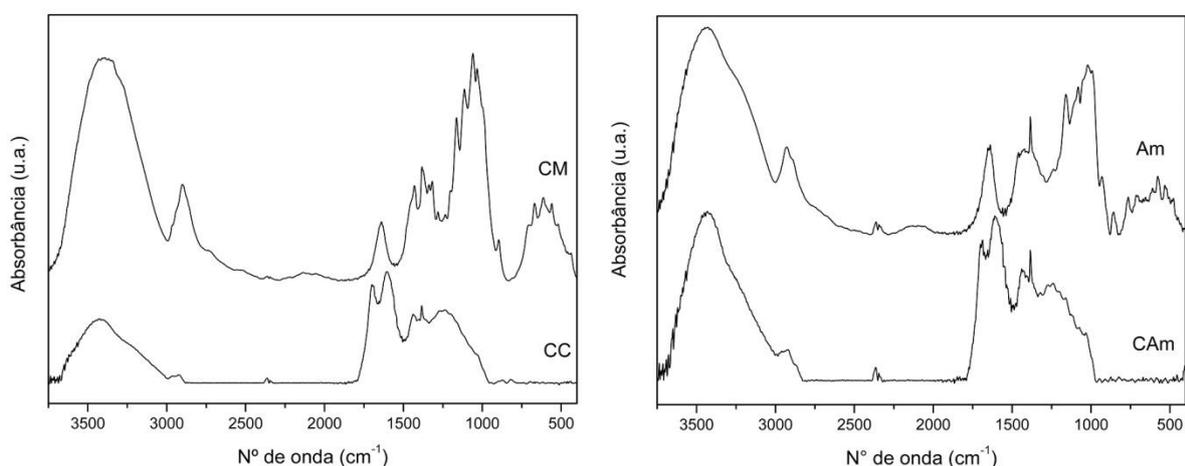
Na Figura 3.12, são apresentados os espectros de infravermelho comparando a biomassa antes e depois do processo de pirólise, ou seja, dos bagaços e seus carvões derivados.



**Figura 3.12 - Espectro de infravermelho comparando os produtos da pirólise dos bagaços (CBC – Carvão derivado de BC, CBM – Carvão derivado de BM, CBMt – Carvão derivado de BMt e CBS – Carvão derivado de BS) e os bagaços (BC – Bagaço 100% malte de cevada, BM – Bagaço malte de cevada + milho, BMt – Bagaço malte de cevada + milheto e BS – Bagaço malte de cevada + trigo sarraceno).**

Assim como para os bagaços da produção de cerveja, os carvões apresentaram perfil bastante semelhante. As principais bandas observadas nos espectros foram:  $3417\text{ cm}^{-1}$  respectiva ao estiramento de O-H;  $2956$ ,  $2919$  e  $2854\text{ cm}^{-1}$ , estiramento de C-H;  $1600$  e  $1438\text{ cm}^{-1}$ , estiramento C=C presente em estruturas aromáticas;  $1384\text{ cm}^{-1}$ , estiramento C=C de alcenos;  $1100\text{ cm}^{-1}$ , estiramento C-O (presente em éteres e alcoóis). Apenas CBS apresentou uma banda fraca na região antes de  $600\text{ cm}^{-1}$  provavelmente respectivo a deformação de C-C. Em comparação com os materiais antes do processo de pirólise, observa-se o desaparecimento do estiramento de C=O presente nos principais componentes da estrutura vegetal das biomassas, bem como a redução dos estiramentos e dobramentos dos grupos C-H, evidentes no processo de degradação térmica das biomassas para formação dos carvões, com alto teor de carbono pela maior formação de ligações C-C.

Na Figura 3.13, são apresentados os espectros da celulose e do amido e de seus respectivos derivados da pirólise (CC e CAm, respectivamente).



**Figura 3.13 - Espectro de infravermelho comparando os produtos da pirólise das amostras de referência (CC – Carvão derivado de CM e CAm – Carvão derivado de Am) e as amostras puras (CM – Celulose microcristalina e Am – Amido).**

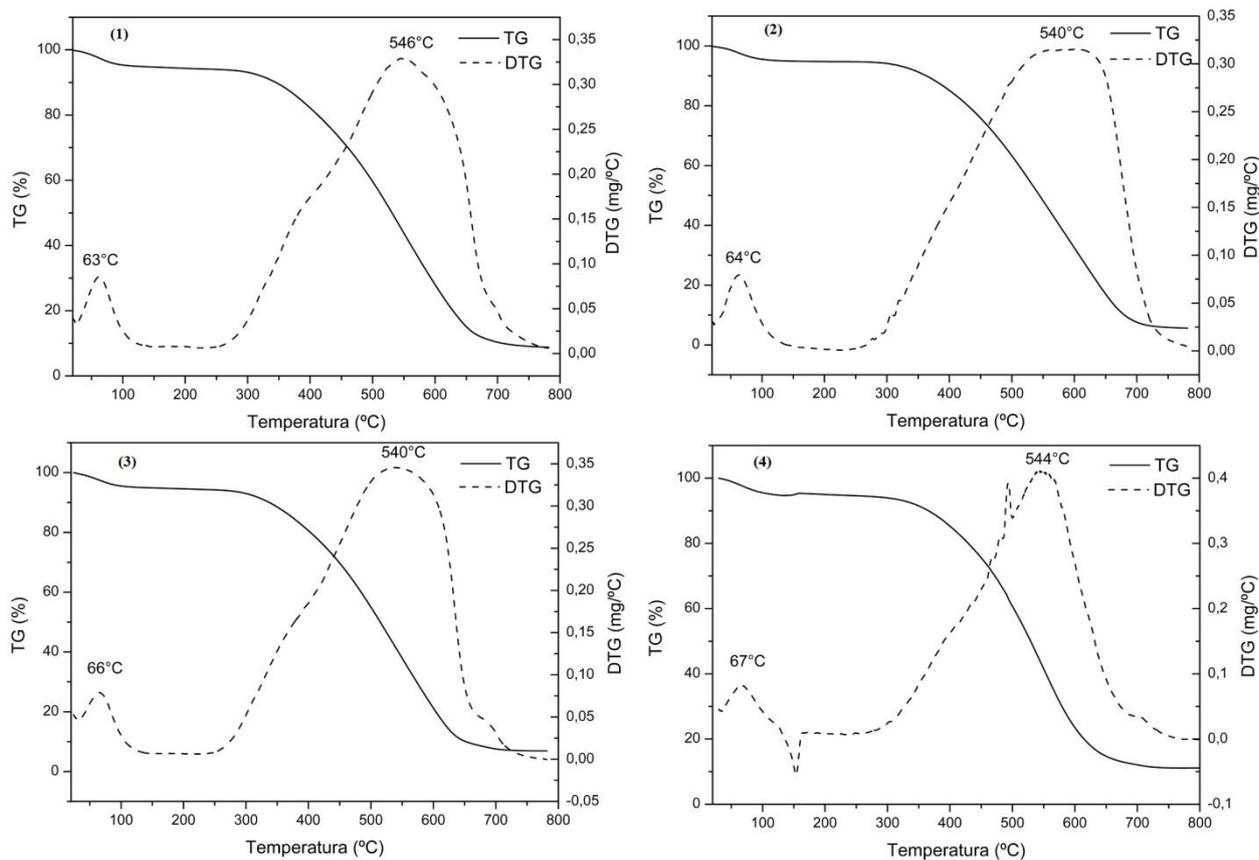
As principais bandas observadas nos espectros acima são:  $3430\text{ cm}^{-1}$  respectivo a estiramento O-H;  $2925\text{ cm}^{-1}$  associado a estiramento C-H.  $1689\text{ cm}^{-1}$ ;  $1600$  e  $1438\text{ cm}^{-1}$  respectivos ao estiramento de C=C;  $1382\text{ cm}^{-1}$  estiramento C=C de alceno;  $1240\text{ cm}^{-1}$  respectivo a estiramento C-O. Da mesma forma como foi observado uma redução nos estiramentos de C=O e C-H, os carvões derivados da celulose e do amido também obtiveram o mesmo resultado após a pirólise, fruto da degradação de seus componentes constituintes que possuem grupos C=O e C-H em grande quantidade em sua estrutura.

Na Tabela 3.9, são apresentados os valores de análise elementar para todos os carvões produzidos a partir da pirólise. Comparando com a Tabela 3.3, é possível observar que os teores de carbono e nitrogênio aumentaram e os teores de hidrogênio e oxigênio diminuíram. Tal efeito demonstra que o processo de pirólise ocorreu de forma correta, onde houve a despolimerização das estruturas vegetais, liberando oxigênio no processo de degradação térmica, obtendo-se um produto com um teor de carbono maior, proporcionalmente<sup>42</sup>.

**Tabela 3.9 - Análise elementar dos carvões derivados dos bagaços (CBC – Carvão derivado de BC, CBM – Carvão derivado de BM, CBMt – Carvão derivado de BMt e CBS – Carvão derivado de BS) e dos carvões das amostras de referência (CC – Carvão derivado de CM e CAm – Carvão derivado de Am).**

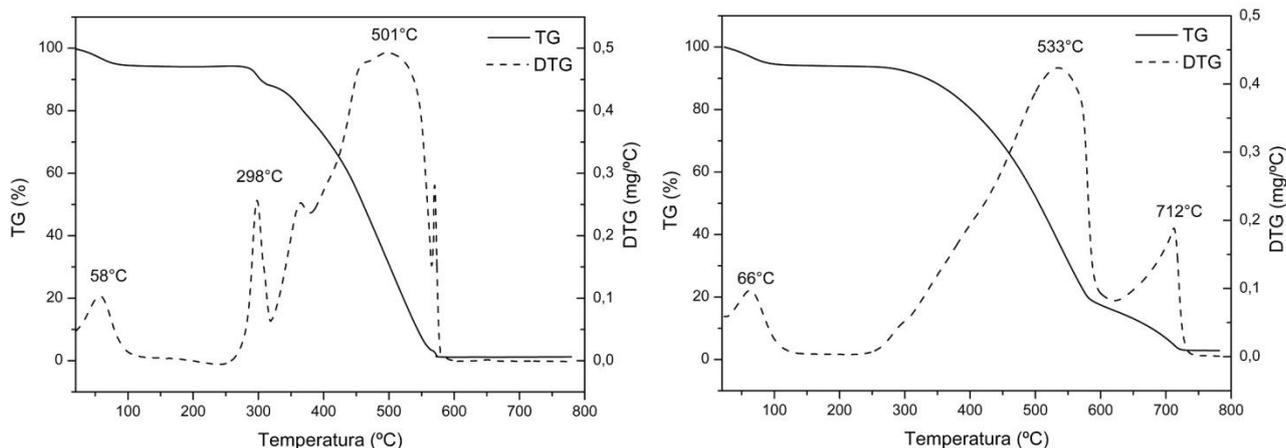
| <b>Elementos<br/>(%m/m)</b> | <b>CC</b> | <b>CAm</b> | <b>CBC</b> | <b>CBM</b> | <b>CBMt</b> | <b>CBS</b> |
|-----------------------------|-----------|------------|------------|------------|-------------|------------|
| C                           | 76,86     | 72,92      | 68,07      | 68,21      | 70,26       | 67,76      |
| H                           | 3,14      | 3,41       | 3,89       | 3,79       | 4,02        | 3,68       |
| N                           | 0,05      | 0,06       | 4,86       | 5,45       | 5,17        | 4,72       |
| O                           | 18,34     | 20,55      | 14,42      | 16,63      | 13,23       | 12,16      |
| S                           | -         | -          | 0,13       | 0,19       | 0,34        | 0,2        |
| Outros                      | 1,61      | 3,06       | 8,63       | 5,73       | 6,98        | 11,48      |

Nas Figuras 3.14 e 3.15, são apresentadas as curvas de TG e DTG para os carvões derivados dos bagaços, da celulose e do amido. Com a grande quantidade de carbono e a perda de estruturas mais complexas e organizadas como na biomassa o perfil de decomposição térmica é mais uniforme.



**Figura 3.14 - Curvas termogravimétricas (TG) e derivadas da curva termogravimétrica (DTG) em Ar sintético dos carvões derivados dos bagaços da produção de cerveja: CBC – Carvão derivado de BC (1), CBM – Carvão derivado de BM (2), CBMt – Carvão derivado de BMt (3) e CBS – Carvão derivado de BS (4).**

Para CBC, CBM, CBMt e CBS observa-se uma primeira perda mássica em torno de 65 °C devido a retirada de umidade do material. Em seguida, há apenas uma perda mássica máxima em torno de 540 °C, fruto da degradação do carbono fixo presente nos carvões.



**Figura 3.15 - Curvas termogravimétricas (TG) e derivadas da curva termogravimétrica (DTG) em Ar sintético dos carvões derivados das amostras de referência: CC – Carvão derivado de CM (1) e CAm – Carvão derivado de Am (2).**

### 3.4 Conclusões

As caracterizações dos bagaços da produção de cerveja estudadas mostraram que tal subproduto tem grande potencial em diversas rotas de reaproveitamento. Pelo alto teor de umidade presente nos bagaços, uma vez que durante a etapa de brassagem o mosto (filtrado) não é totalmente escoado para etapa de fervura, este resíduo se torna potencial para outras tecnologias de conversão que não necessitem processo de secagem prévio. Outras rotas de conversão podem ser pensadas a fim de utilizar essa umidade intrínseca à origem da biomassa. Para a grande maioria dos trabalhos da literatura, o pré-tratamento através da secagem se faz necessário para inserção da matéria-prima nas condições do processo desejado, sendo uma etapa não dispendiosa, uma vez que se visa a produção de produtos com maior valor agregado em comparação aos bagaços primários.

O teor de hemicelulose nos bagaços está em quantidade apreciável com aproximadamente 30% (m/m) e sua correta separação e tratamento pode gerar ainda mais produtos de valor agregado. Com a escolha de um microorganismo adequado, pode ser utilizado como matéria-prima para produção de produtos derivados da fermentação de seus açúcares constituintes. Assim como, os teores de celulose e lignina também se mostram em quantidade apreciável para processos de transformação específicos.

Os carvões produzidos na pirólise dos bagaços da produção de cerveja estudados não apresentaram grandes variações em sua composição. A pirólise se mostrou adequada, formando produto com alto teor de carbono, como esperado. O processo se mostrou efetivo a medida que deu origem ao produto desejado. Visando futuras aplicações, entretanto, outros processos de conversão podem ser estudados com base nesses produtos, como a produção de carbono ativado pela ativação térmica e química, ou sua utilização como precursor base para formação de produtos para tratamento de solos. São muitas as aplicações, mostrando a versatilidade de tais materiais frente a diferentes tecnologias de transformação e diversidade de produtos que podem ser obtidos.

A aplicação dos carvões tem como objetivo a síntese de materiais ácidos que possam agir como catalisadores heterogêneos, como será abordado no capítulo 4. Escolheu-se o carvão CBC para os testes tendo em vista as análises de composição dos carvões, que não se mostraram muito distintas entre si, sendo factível o teste com apenas um dos carvões.

## Capítulo 4 : Síntese de carvões ácidos e sua aplicação na produção de biodiesel

### 4 Introdução

#### 4.1 Materiais Carbonáceos

Os materiais carbonáceos têm uma variedade de propriedades físicas e químicas derivado da diferença na organização espacial dos carbonos e ligações covalentes presentes entre os mesmos. Diamantes, nano-tubos de carbono (parede simples e dupla), nanofibras de carbono e fibras de carbono, são alguns exemplos de materiais deste tipo, estes possuindo destacada características quanto a resistência mecânica. Materiais como grafite e grafeno, compondo a classe de materiais carbonáceos, possuem características condutoras e semicondutoras, propriedades físicas que aumentam a diversidade de aplicações<sup>82</sup>. Tais materiais vêm sendo estudados em diversos campos da ciência, alguns já aplicados industrialmente há décadas, como na produção de aço ou na purificação de água.

Estes materiais podem ser produzidos/obtidos de precursores de origens diversas, seja pela obtenção através de sua presença no ambiente, como o carvão mineral formados pela ação sobre os depósitos de matéria orgânica armazenados durante milhares de anos seja pela transformação térmica de matérias orgânicas que contenham carbono.

Hagemann *et al.*<sup>88</sup> apresentam a diferença entre três tipos de materiais carbonáceos: carbono ativado, *biochar* e carvão (*charcoal*). Neste trabalho é introduzido o conceito de materiais carbonáceos pirogênicos (todo material produzido por processos de conversão termoquímica que contenham algum conteúdo de carbono orgânico), aos quais classificam o carbono ativado como produzido de fontes fósseis ou renováveis com modificação físico-química específica, *biochar* como produto da transformação térmica de biomassa (a exemplo da pirólise de biomassa e aplicação na agricultura como fertilizantes de solos) e carvão (*charcoal*) como fruto da carbonização de madeira e ação das transformações geológicas do ambiente. Em geral, os materiais carbonáceos pirogênicos podem ser considerados todos originados de biomassa, suas especificidades surgem enquanto seu tratamento (forma de preparação e obtenção) e aplicação específica.

A biomassa como fonte para produção de materiais carbonáceos é sempre favorecida pela sua diversa disponibilidade e rotas de conversão. Estes derivados podem, então, agregar valor a sua matriz a medida que se propõe na perspectiva de adquirir outra função e que integre sistema de produção variado. Na catálise, estes materiais adquirem função extra uma vez que além de otimizarem os sistemas reacionais são capazes de aumentar custo-benefício dos mesmo, pelo seu baixo valor de produção.

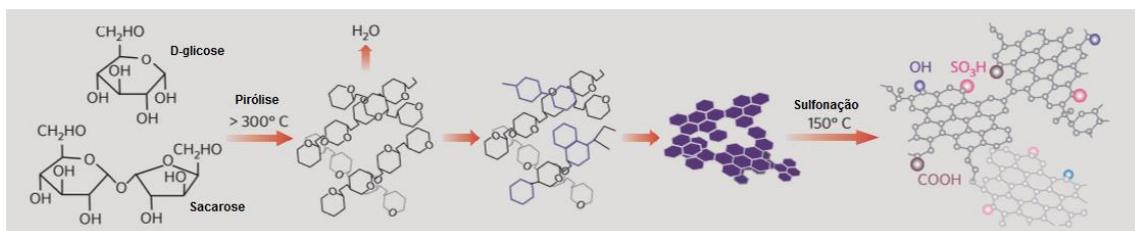
Na perspectiva de utilizar um catalisador heterogêneo ácido, diante de suas favoráveis contribuições para os meios reacionais aplicados (vide capítulo 1), os materiais carbonáceos ácidos de origem orgânica residual se mostram como fontes interessantes para aplicação em reações de esterificação e transesterificação, destacadas nestes trabalho, devido sua morfologia, preparação e síntese aspectos que já vem sendo amplamente investigadas na literatura<sup>79</sup>.

#### **4.1.1 Catalisadores sulfonados a base de carbono**

O interesse pelos materiais carbonáceos ácidos vem crescendo cada vez mais, com possibilidade de utilizar matéria-prima de baixo custo como as biomassas. Dawodu *et al.*<sup>34</sup> relatam a produção de um óleo a partir da biomassa das sementes de *Calophyllum inophyllum* (conhecido como óleo de tamanu) e, com os resíduos da extração (bagaço), foi realizada uma carbonização incompleta para obtenção de um carvão que em seguida foi sulfonado. Este catalisador sulfonado foi aplicado para a esterificação/transesterificação do óleo que foi extraído, para a produção de biodiesel. Vale ressaltar que o óleo obtido contém altos teores de AGL's, alcançando conversões de 96,6% (razão 1:30 (óleo:metanol), 7,5%(m/m) de catalisador, 180°C e 5 horas de reação).

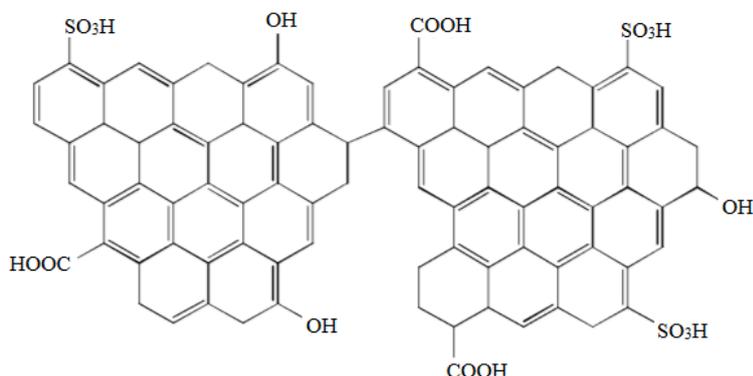
Toda *et al.*<sup>90</sup> estudaram a produção de um catalisador a partir do produto da pirólise de glicose e posterior sulfonação, com o intuito de aplicar em reações de esterificação de ácido oleico e esteárico com etanol como modelo para a produção de biodiesel. É relatado que sua atividade catalítica foi mais da metade em comparação com o ácido sulfúrico líquido (normalmente utilizado na catálise homogênea ácida convencional). Na Figura 4.1, é apresentado o processo de pirólise dos açúcares

utilizados no experimento de Toda. A grande questão é que, a partir do processo termoquímico supracitado, há a formação de pequenos anéis de policíclicos aromáticos formando uma rede de carbono amorfa e que, em seguida, foi sulfonada.



**Figura 4.1 - Mecanismo de preparação de material carbonáceo sulfonado.<sup>90</sup>**

Os catalisadores sulfonados a base de carbono (CSBC), classe de material em que Dawodu<sup>34</sup> e Toda<sup>90</sup> trabalharam, tem estrutura majoritária composta por uma rede de carbonos com grupos -SO<sub>3</sub>H. Esta rede de carbonos é altamente estável e insolúvel, podendo permanecer desta forma em diversas condições ácidas e básicas, assim como em solventes orgânicos. Além disso, CSBCs são facilmente separados do sistema reacional, sendo muito conveniente para sua recuperação e reuso. Estes materiais podem ser produzidos de diversas matérias-primas de carbono, como nanotubos, resinas, matéria orgânica vegetal, entre outros<sup>91</sup>.



**Figura 4.2 - Estrutura proposta de modelo de catalisador sulfonado a base de carbono derivado de biomassa (adaptado).<sup>91</sup>**

Na Figura 4.2, é apresentado a estrutura proposta para catalisadores sulfonados a base de carbono derivado de biomassa. Possuem principalmente uma estrutura em rede aromática com alta densidade de grupos -OH fenólico além de locais com sítios ácidos

de Brønsted ( $-\text{SO}_3\text{H}$  e  $-\text{COOH}$ ), distinguindo-se dos catalisadores sólidos ácidos convencionais com grupos funcionais únicos<sup>91</sup>.

Além da matéria-prima diversificada, existem uma variedade de métodos de preparação e agentes de sulfonação que podem ser empregados. Para as biomassas, o processo mais comum é o de pirólise com sulfonação utilizando ácido sulfúrico (cuja aplicação gera materiais com maior atividade catalítica). A temperatura da pirólise ideal varia entre 250 e 350 °C, podendo chegar a 400 °C dependendo do tempo de residência no reator. Maiores temperaturas resultariam em estruturas mais rígidas, sendo desfavorável para inserção de grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$ <sup>28,92,93</sup>. O ideal são temperaturas menores por um tempo maior, favorecendo a termo resistência do material e bons aspectos para inserção de grupos ácidos<sup>94</sup>.

São diversos os trabalhos da literatura que apresentam materiais carbonáceos sulfonados. Destacam-se os artigos que utilizam a biomassa em processos termoquímicos para produção dos materiais e os processos que aplicam os produtos sulfonados em reações de produção de biodiesel, ambos os temas utilizados com objetivos desenvolvidos neste trabalho, fornecendo assim uma boa base de comparação entre as condições do processo e os resultados alcançados.

Chin e colaboradores<sup>95</sup> sulfonaram o carvão derivado da pirólise do bagaço da cana de açúcar para a aplicação na síntese de ésteres metílicos. O bagaço de cana foi pirolisado à 450 °C por 5h em fluxo de nitrogênio e sulfonado com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%) à 150 °C por 5h. O produto sulfonado sintetizado apresentou 4,21% (m/m) de enxofre em sua composição. O material sulfonado foi aplicado como catalisador na esterificação de óleo de palma ácido com metanol obtendo conversão máxima de 80% à 170 °C (30 min de reação, razão molar óleo:álcool de 1:20 e 11,5% de catalisador (%m/m em relação ao óleo). É relatado que o catalisador se apresentou estável e ativo durante vários ciclos de reação.

Shu *et al.*<sup>96</sup> utilizaram o produto da carbonização do resíduo saponificado derivado da produção de biodiesel (chamado de asfalto carbonizado de óleo vegetal) como precursor para preparação do material carbonáceo produzido pelo seu aquecimento entre 500 °C e 700 °C (2°C/min) sob atmosfera de argônio. O processo de sulfonação foi realizado com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%) à 210 °C por 10h. O catalisador produzido apresentou densidade de sítios ácidos de 2,2 mmol/g e foi aplicado na

esterificação/transesterificação simultânea de óleos com alto teor de AGL's. A conversão de triglicerídeos máxima chegou a 80,5% com razão molar de metanol:óleo de 16,8, à 220 °C por 4,5h e 0,2% de catalisador (%m/m em relação ao óleo). A baixa quantidade de catalisador utilizado para a alta conversão obtida mostra que o catalisador tem alta atividade, além de ser produzido de a partir de uma biomassa residual e que pode agregar valor na produção de biodiesel produzido de óleo vegetais ácidos, abrangendo outras matérias-primas com baixa qualidade.

Chen e Fang<sup>79</sup> reportam a utilização de um catalisador sólido ácido derivado de misturas de glicose e amido para aplicação na produção de Biodiesel. A mistura de glicose e amido foi pirolisada à 400 °C com fluxo de N<sub>2</sub> de 60-90 min, o produto sólido foi sulfonado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%) sob temperatura de 150-160 °C por 5h. Os materiais sulfonados foram preparados com proporções diferentes de glicose amido (amido com composição variada de amilopectina, configuração diferente das cadeias de glicose presentes no amido) e obtiveram densidade ácida entre 1,7 e 6,0 mmol/g. As reações foram realizadas com o resíduo de óleo de algodão (cujo teor de AGL's é elevado) obtendo-se conversões em ésteres metílicos de 90% depois de 12h de reação. O catalisador sintetizado apresentou desativação após alguns ciclos reacionais, desta forma, foi proposta sua regeneração com o ácido precursor de sua sulfonação.

Os trabalhos citados apresentam condições reacionais variadas, tanto para o processo de obtenção do material carbonáceo quanto para sua sulfonação. De forma geral, estes catalisadores apresentam alta atividade catalítica para esterificação de ácidos graxos e transesterificação de óleos vegetais. A matéria-prima para a produção do catalisador é também um dos fatores que modificam as propriedades do mesmo.

## **4.2 Materiais e Métodos**

### **4.2.1 Materiais**

- Ácido sulfúrico (Vetec, 95-99%)
- Ácido Oleico
- Ar sintético analítico 5.0 (99,999%), White Martins
- Brometo de potássio
- Cloreto de Sódio

- Etanol P.A (Dinâmica 99,5%)
- Metanol P.A (Cinética, 99,8%)
- Nitrogênio analítico 5.0 (99,999%), White Martins
- Óleo de soja (LIZA)
- Sulfato de magnésio heptahidratado  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (Vetec, 98%)

#### 4.2.2 Preparação dos materiais sulfonados

O carvão produzido do craqueamento do alcatrão (CA), bem como os carvões produzidos da pirólise do bagaço de 100% malte de cevada (CBC), celulose (CC) e amido (CAm) foram submetidos ao processo de sulfonação.

Os carvões foram submetidos à reação com ácido sulfúrico (Vetec, 95-99%) à 80 °C e sobre agitação constante durante 1 h. O sistema utilizado foi em reator de aço inox com recipiente de teflon e aquecimento controlado por resistência elétrica.

Depois do procedimento, os materiais sulfonados (carvões sulfonados) foram então filtrados e lavados com água destilada para retirada de todo o excesso de ácido sulfúrico (foram realizadas medidas de pH do filtrado para atestar a efetividade da lavagem). Em seguida, os materiais foram secos a 105 °C para retirada da umidade e armazenado em dessecador.

As amostras após processo de sulfonação dos respectivos carvões foram identificadas seguindo a nomenclatura apresentada na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1 - Nome das amostras após sulfonação dos carvões e respectiva siglas.**

| <b>Nome da amostra</b>           | <b>Sigla</b> |
|----------------------------------|--------------|
| Carvão Sulfonado a partir de CA  | CsA          |
| Carvão Sulfonado a partir de CBC | CsBC         |
| Carvão Sulfonado a partir de CC  | CsC          |
| Carvão Sulfonado a partir de CAm | CsAm         |

#### 4.2.3 Técnicas de caracterização

As técnicas de caracterização para os carvões sulfonados foram difração de Raios X, análises elementares, análise de infravermelho, análises térmicas e

microscopia eletrônica de varredura e estão descritas nos itens X e X dos capítulos 2 e 3.

#### **4.2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As micrografias foram obtidas em um equipamento Fei Quanta 450 e uma corrente de radiação de 5-10 kV e 90 mA utilizando o método de imageamento com elétrons secundários (SEM) e também acoplado a Sistema de Energia Dispersiva (EDS) com tempo de contagem de 30s para realização de análise qualitativa. As amostras foram suportadas em fita de carbono e metalizadas, sendo as microscopias obtidas em condição de vácuo.

#### **4.2.4 Reações para produção de biocombustíveis**

Para as reações testadas neste trabalho foi utilizado, como catalisador, o carvão sulfonado derivado do craqueamento do alcatrão. Foram testadas as reações de esterificação de ácido graxo e transesterificação de óleo.

##### **4.2.4.1 Reação de Esterificação**

A reação de esterificação foi realizada com ácido oleico P.A. utilizando 10% de catalisador (em relação a quantidade de ácido oleico). O mesmo foi ativado á 200 °C em mufla por 1h antes da aplicação nas reações. O sistema de reação utilizado é descrito por Macedo<sup>97</sup>, no qual foram utilizados mini-reatores de 5 mL. Foram utilizados metanol e etanol na razão 1:6 (ácido oleico:álcool), sendo as reações testadas em 1, 2, 3 e 4h.

Todas as reações foram feitas à 100 °C com agitação média de 400 rpm. Depois de retirado do sistema de reação, o produto foi centrifugado para a remoção do catalisador e em seguida lavado com água. Após a separação da água foi adicionado MgSO<sub>4</sub> (24h) para retirar os resíduos de solução aquosa nos ésteres produzidos.

##### **4.2.4.2 Reação de Transesterificação**

A reação de transesterificação foi realizada com óleo de soja comercial (marca LIZA), sendo também testadas com metanol e etanol. As reações seguiram os mesmos

parâmetros para a esterificação, sendo 10% de catalisador, razão 1:6 (óleo:álcool), 100°C com 400 rpm de agitação, sendo testadas em 1,2,3 e 4h de reação.

O produto das reações foi centrifugado para remoção do catalisador e adicionada solução de NaCl 10% (m/m). Ao produto depois de separado também foi adicionado MgSO<sub>4</sub> (24h).

#### 4.2.5 Análise por Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H (RMN de 1H)

Os produtos das reações de esterificação e transesterificação foram analisados em um espectrômetro Avance III HD 600 da Brüker, utilizando clorofórmio deuterado como solvente e nas seguintes condições de trabalho: duração de pulso de 4,9 µs, intervalo entre pulsos de 5 s e 16 varreduras. Os espectros foram referenciados ao TMS (δ = 0,0 ppm). As análises foram realizadas pela Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília. Após a aquisição dos espectros, os sinais referentes aos ésteres etílicos (EE), ésteres metílicos (EM) e ao triacilglicerídeo (TAG) foram integrados com auxílio do software OPUS e as equações 3 e 4 foram utilizadas para a quantificação da conversão<sup>98</sup>.

$$\% \text{ Conversão EE} = \frac{\textit{intensidade de etil éster}}{\textit{intensidade de CH}_2} \times 100 \text{ para etanol} \quad (3)$$

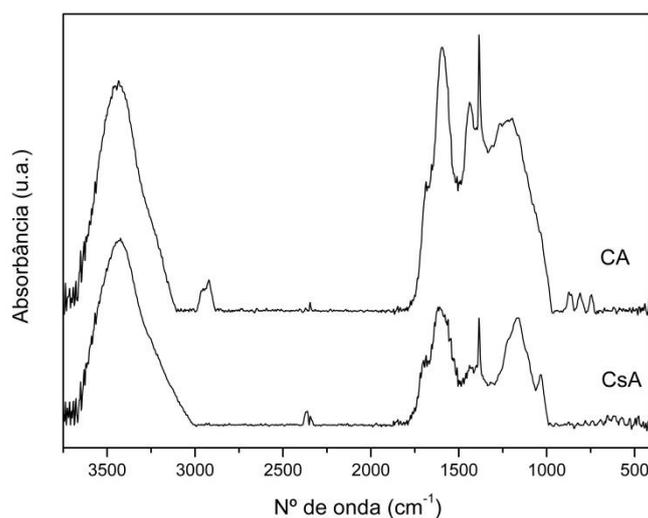
$$\% \text{ Conversão EM} = \frac{2 \times \textit{intensidade de metil ester}}{3 \times \textit{intensidade de CH}_2} \times 100 \text{ para metanol} \quad (4)$$

### 4.3 Resultados e Discussão

#### 4.3.1 Catalisador sulfonado a partir do Alcatrão

As análises descritas têm como objetivo compreender se o processo de sulfonação foi adequado e se é possível observar as diferenças da inserção de grupos ácidos na matriz carbonácea.

A Figura 4.3 apresenta o espectro de IV para o carvão do alcatrão antes (CA) e depois da sulfonação (CsA).



**Figura 4.3 - Espectro de infravermelho do carvão derivado do alcatrão (CA) e do carvão derivado do alcatrão após sulfonação (CsA).**

Comparando os dois espectros da Figura 4.3, pode-se observar que para o CsA há o desaparecimento da banda em  $2921\text{ cm}^{-1}$  respectivo a estiramento C-H, indicando que houve uma modificação na matriz orgânica do carvão pelo tratamento ácido realizado. O estiramento de O-H em  $3400\text{ cm}^{-1}$  se mantém para os dois materiais. No espectro de CsA, é possível observar 4 bandas importantes em 1610, 1384, 1168 e  $1033\text{ cm}^{-1}$ . As bandas de 1610 e  $1384\text{ cm}^{-1}$  associado ao estiramento C=C presente em espécies aromáticas (esta mesma constatação é feita para CA, no entanto o perfil se modifica um pouco devido a maior sobreposição entre as bandas). Os estiramentos em 1168 e  $1033\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos a estiramentos característicos de grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$ .

Wembabazi *et al.*<sup>99</sup> observaram em suas análises de infravermelho para o produto da carbonização de sacarose sulfonado a presença de bandas em  $1376\text{ cm}^{-1}$  e  $1057\text{ cm}^{-1}$  respectivos a estiramento O=S=O. Dawodu *et al.*<sup>34</sup> em seu material carbonizado e sulfonado a partir de biomassa vegetal observaram bandas em  $1026\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_3^-$ ) e  $1178\text{ cm}^{-1}$  (S=O). Todos esses dados confirmaram a inserção de grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  decorrentes do processo de sulfonação. Além disso, estes autores relatam bandas entre  $1600$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$  respectivas a estiramentos de C=C de anéis aromáticos, corroborando também o processo de carbonização, análogo ao que foi realizado no craqueamento térmico.

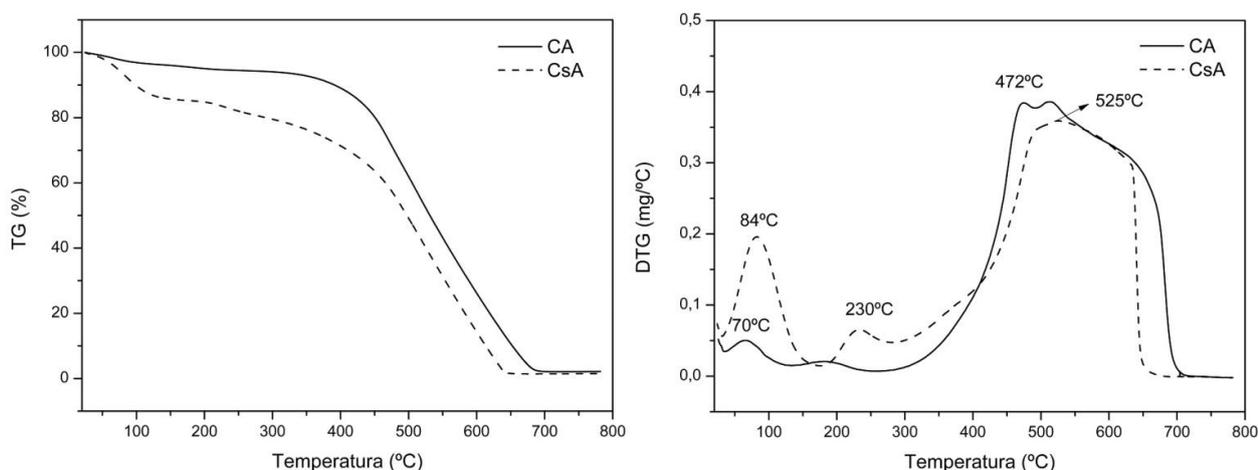
A análise de IV para CsA é confirmada pela análise elementar apresentada na Tabela 4.2. A inserção de grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  em CsA é constatada pelo aumento significativo no teor de enxofre na amostra, passando de 0,1 para 9,8%.

**Tabela 4.2 - Análises elementares de CHN e FRX/EDX dos carvão do alcatrão antes (CA) e após a sulfonação (CsA).**

| Elementos<br>(%m/m) | CA   | CsA  |
|---------------------|------|------|
| C                   | 76,8 | 72,1 |
| H*                  | 3,5  | 1,9  |
| N                   | 0,3  | 0,4  |
| O                   | 15,2 | 14,9 |
| S                   | 0,1  | 9,8  |
| Outros              | 4,1  | 0,9  |

\*Quantidade de H corrigida em função da quantidade de água no material (retirado da análise de TG).

Na Figura 4.4, são apresentadas as curvas de TG e DTG para CA e CsA. Ambas as curvas apresentam perfil semelhante de perda de massa, entretanto, observa-se que a temperatura final de degradação para o carvão sulfonado (CsA) é menor do que para o carvão antes da sulfonação (CA). Além disso, para análise mais aprofundada é possível ver nas curvas de DTG sobrepostas para CA e CsA.



**Figura 4.4 - Curvas termogravimétrica (TG) e derivadas das curvas termogravimétricas (DTG) do carvão do alcatrão (CA) e do carvão do alcatrão após sulfonação (CsA).**

Assim, pode-se inferir que espécies diferentes saem no processo de decomposição térmica. No início da degradação já é possível observar uma perda acentuada de CsA em relação a CA, isso se deve a perda de água adsorvida as espécies polares presentes na superfície do material, contrastando com CA onde essa perda da umidade é bem menor (material com composição essencialmente formada por carbono confere propriedade apolares e assim muito hidrofóbicas).

Zong *et al.*<sup>100</sup> prepararam um catalisador a partir da pirólise de açúcar e posterior sulfonação para aplicação na reação de produção de biodiesel. É apresentada a diferença nas curvas de TG do material antes e depois da sulfonação, sendo possível até de relacionar a perda de massa em um determinado intervalo de aquecimento com a o percentual em massa da quantidade de enxofre identificado pela análise elementar.

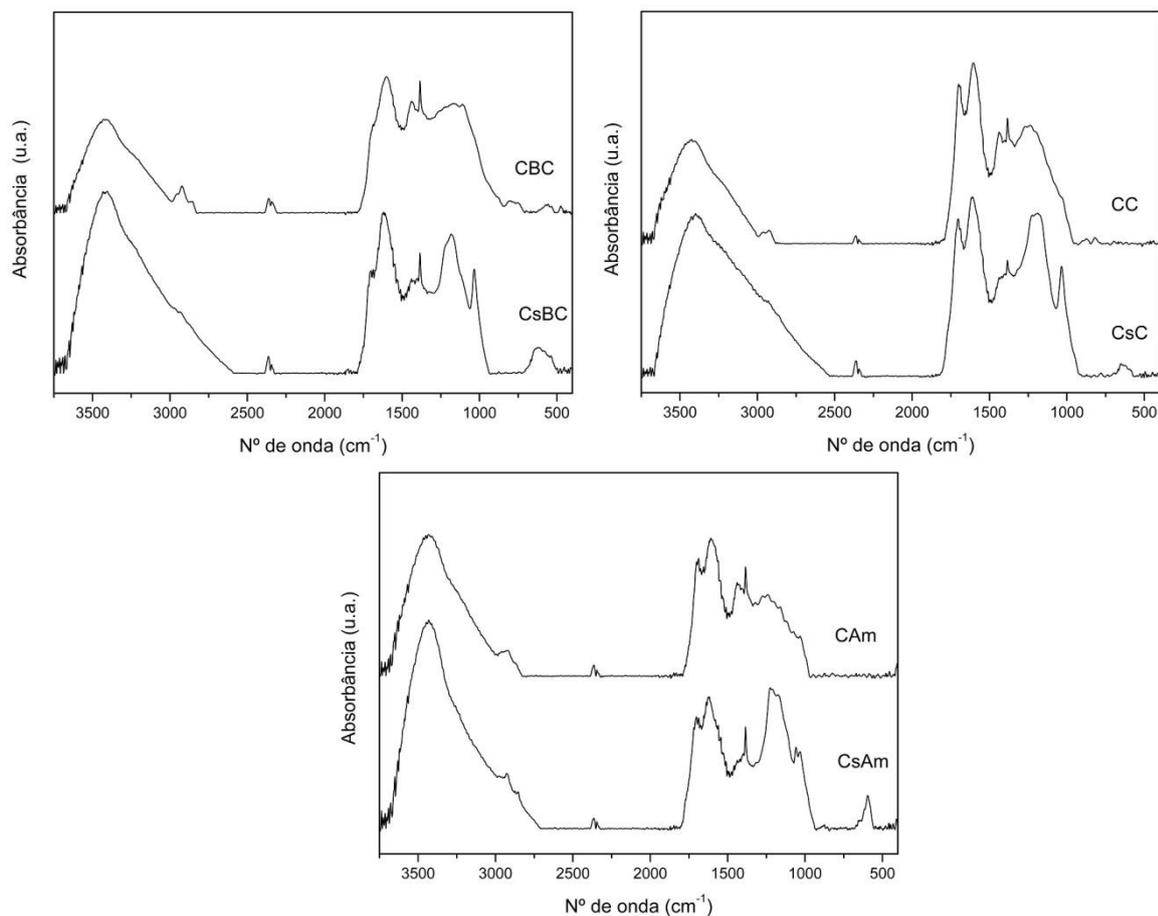
#### **4.3.2 Catalisador Sulfonado a partir do Bagaço da produção de Cerveja**

A seguir são apresentados os resultados referentes a sulfonação de CBC, CC e CAm, originando os materiais CsBC, CsC e CsAm.

Diante das análises realizadas tanto com os bagaços da produção de cerveja quanto com seus derivados após pirólise, percebeu-se que não haviam grandes mudanças na composição dos carvões em detrimento do que foi observado para os bagaços. Assim escolheu-se apenas um deles para passar pela sulfonação e futuros testes catalíticos, bem como as amostras de referência, celulose e amido.

Na Figura 4.5, são apresentados os espectros de IV para os carvões derivados bagaço BC, da celulose e do amido em comparação com os mesmos materiais após processos de sulfonação.

Comparando de forma ampla os espectros de IV é possível ver que após o processo de sulfonação as bandas em  $2950\text{ cm}^{-1}$  desaparecem, como aconteceu para o CsA. Além disso, observa-se a presença das duas bandas características dos estiramentos dos grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  em torno de  $1100$  e  $1030\text{ cm}^{-1}$ , além do aparecimento de uma banda em torno de  $600\text{ cm}^{-1}$  (também surge para dobramento do grupo  $-\text{SO}_3$ ).



**Figura 4.5 - Espectros de infravermelho dos carvões derivados do bagaço da produção de cerveja (CBC) e das amostras de referência (CC e CAm) antes e depois da sulfonação: CBC-CsBC , CC-CsC e CAm-CsAm.**

CsBC, CsC e CsAm também apresentaram bandas em  $1700\text{ cm}^{-1}$  associados a estiramento de  $\text{C}=\text{O}$  que surge com os compostos carboxílicos e fenólicos que podem se formar na superfície do catalisador. Vale ressaltar que mesmo em pouca intensidade estes compostos também podem contribuir para a acidez do material. Os materiais também apresentam bandas em  $1600$  e  $1384\text{ cm}^{-1}$  atribuídas aos estiramentos de  $\text{C}=\text{C}$  de materiais com compostos aromáticos.

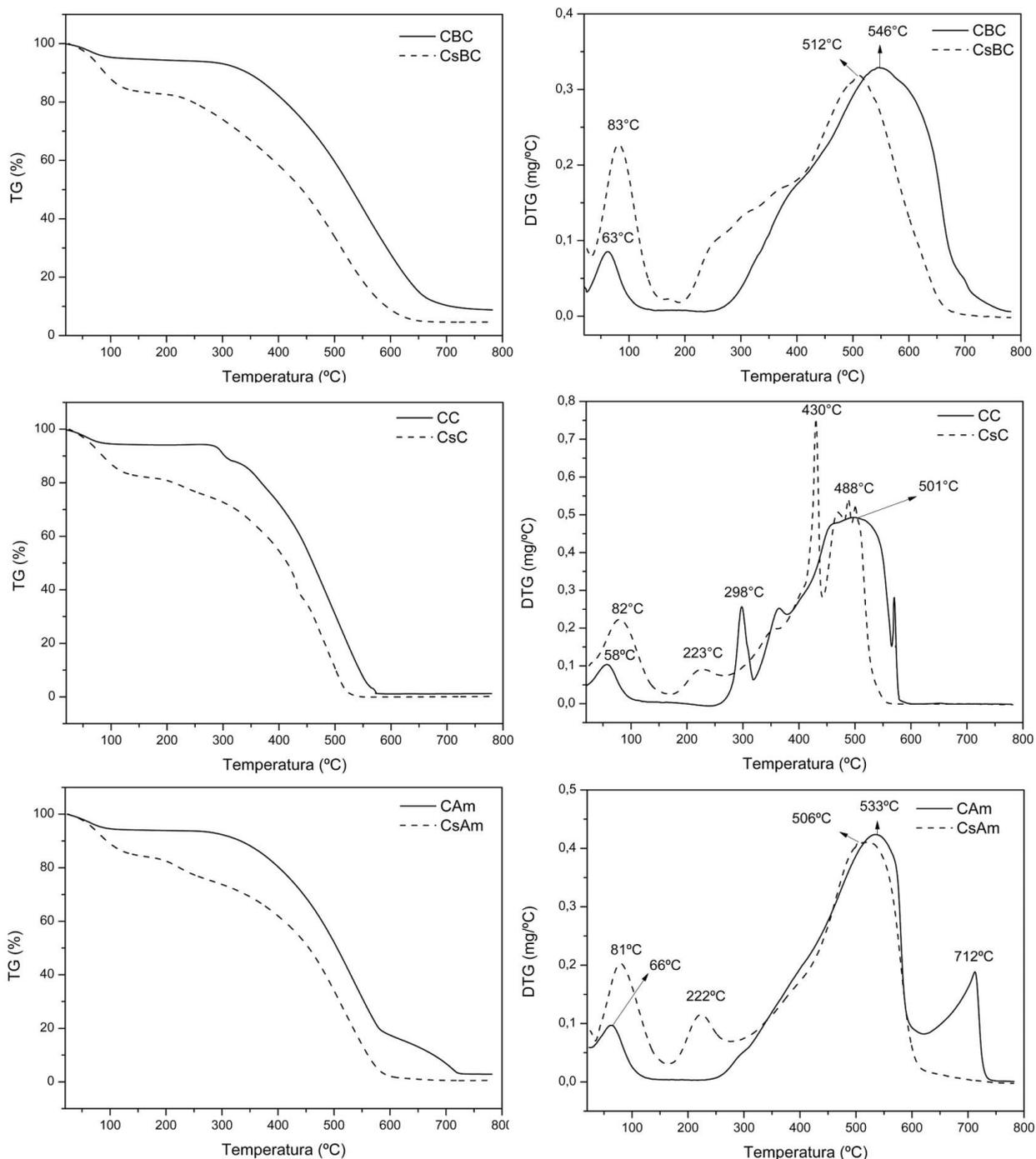
Chen e Fang<sup>79</sup> trabalharam com o produto da carbonização de uma mistura de glicose e amido com posterior sulfonação observando o aparecimento de bandas em  $1035\text{ cm}^{-1}$  (estiramento simétrico de  $-\text{SO}_2$ ) e  $1154\text{ cm}^{-1}$  (estiramento assimétrico de  $-\text{SO}_2$ ). Isto corrobora os dados apresentados neste trabalho, tanto para o material sulfonado a partir do amido quanto para CsBC e CsC.

Na Tabela 4.3, são apresentados os valores das análises elementares para os materiais sulfonados. Semelhante ao apresentado para CsA, a quantidade o aumento da quantidade de enxofre é sinal da inserção dos grupos  $-SO_3H$  aos materiais.

**Tabela 4.3 - Análises elementares de CHN e FRX/EDX dos carvões sulfonados das amostras de referência (CsC e CsAm) e do carvão sulfonado derivado do bagaço 100% malte de cevada (CsBC).**

| <b>Elementos<br/>(%m/m)</b> | <b>CsC</b> | <b>CsAm</b> | <b>CsBC</b> |
|-----------------------------|------------|-------------|-------------|
| C                           | 61,39      | 61,15       | 61,16       |
| H                           | 1,18       | 1,37        | 2,02        |
| N                           | 0,26       | 0,19        | 4,63        |
| O                           | 22,05      | 21,89       | 18,32       |
| S                           | 14,61      | 14,45       | 11,93       |
| Outros                      | 0,51       | 0,95        | 1,94        |

As análises de TG e DTG, apresentadas na Figura 4.6, comprovaram o mesmo perfil de comparação entre os materiais antes e depois da sulfonação apresentados para CsA e por Zong *et al.*<sup>100</sup>. Todas as curvas apresentadas para os materiais sulfonado apresentaram temperatura de degradação final menor do que para seus materiais de origem, bem como a perda mássica destoante até 100 °C devido a adsorção de água junto aos grupos polares na superfície.



**Figura 4.6 - Curvas termogravimétricas (TG) e derivadas das curvas termogravimétricas (DTG) dos carvões do bagaço da produção de cerveja (CBC) e dos carvões das amostras de referência (CC e CAM) antes e depois da sulfonação: CBC-CsBC, CC-CsC e CAM-CsAm.**

Na Tabela 4.4, são apresentados os valores calculados a partir do teor de enxofre em cada material a densidade ácida.

**Tabela 4.4 - Densidade ácida dos carvões sulfonados em comparação com a literatura.**

| <b>Nome das Amostras</b>               | <b>Densidade ácida (mmol g<sup>-1</sup>)</b> |
|--|--|
| CsC                                    | 4,56   |
| CsAm                                   | 4,51   |
| CsBC                                   | 3,72   |
| CsA                                    | 3,06   |
| Derivado de glicose <sup>100</sup>     | 1,50   |
| Derivado de biomassa (1) <sup>34</sup> | 1,10   |
| Derivado de biomassa (2) <sup>30</sup> | 1,93   |

Os materiais produzidos neste trabalho apresentaram maior densidade ácida frente aos dispostos na literatura. O catalisador derivado da glicose foi amplamente estudado devido ao relatado pelos autores da possibilidade de reciclos dos mesmos nas reações sem perda de atividade.

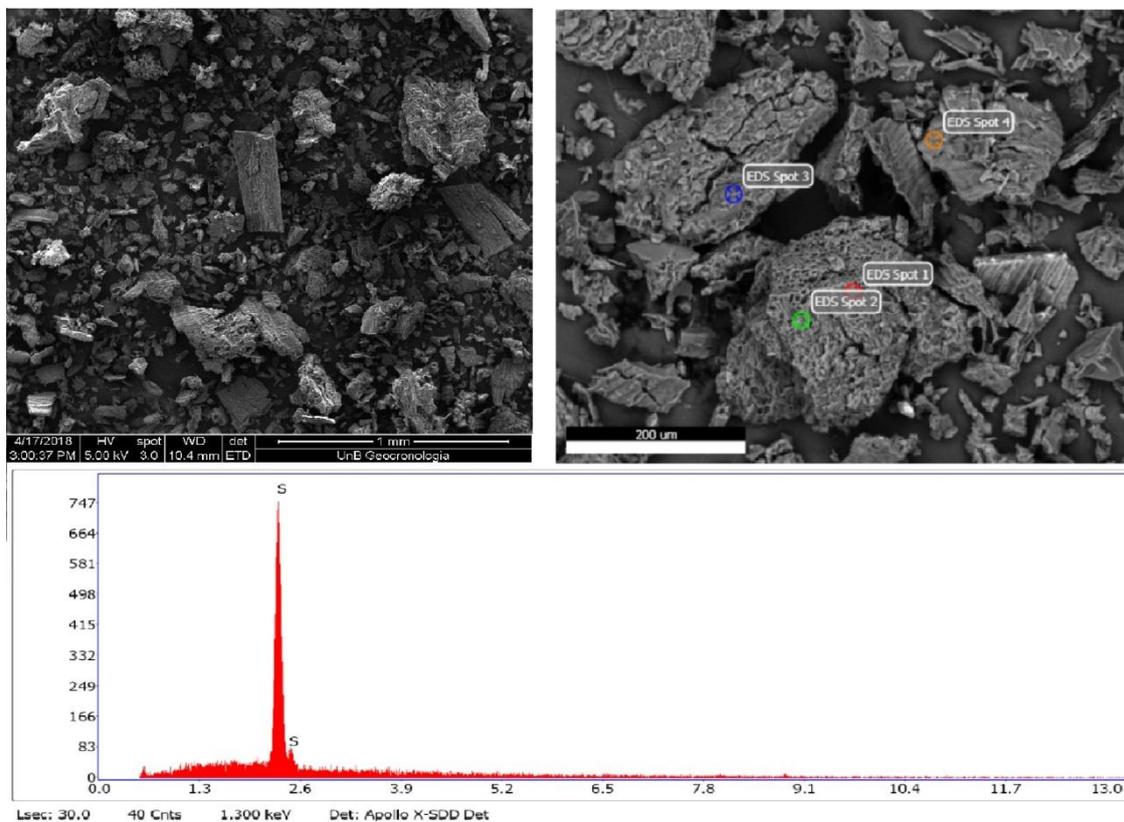
O catalisador derivado de biomassa (1) é descrito por Zong *et al.*<sup>100</sup> a partir dos resíduos sólido da extração da sementes do óleo de tamanu. Já para o catalisador derivado da biomassa (2) Zhao *et al.*<sup>30</sup> utilizam a casca de amendoim como matéria-prima.

Um ponto experimental importante a ser ressaltado é a etapa subsequente ao processo de sulfonação, onde o material é filtrado e lavado para retirada do excesso de ácido. Os resíduos líquidos na etapa de filtração de CsA e CsBC possuíam coloração escura e turva, enquanto que para CsC e CsAm os resíduo líquido se manteve translucido como o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> adicionado ao início da reação. Desta observação, pode-se inferir que o processo de pirólise para BC e o craqueamento de AE não foi possível a degradação de algumas fases orgânicas que permaneceram nos carvões. Durante o processo de sulfonação, o ácido não só agiu como um agente sulfonante como também hidrolisou alguns compostos orgânicos ainda presentes no carvão, podendo assim ser um dos motivos para os valores de densidade ácida mais baixos em comparação com CsC e CsAm.

O CsBC foi submetido a análise de MEV acoplado com EDS e a Figura 4.7 apresenta este resultado. Observa-se um material com morfologia altamente heterogênea, principalmente quanto a seu tamanho. A análise de EDS que obtem um

resultado quanti-qualitativo reforça novamente a presença de grupos de enxofre na superfície do material.

Percebe-se pela análise de MEV/EDS que há presença de enxofre na superfície. A análise de EDS também é capaz de penetrar o material (tendo em vista ser uma técnica equipada com Raios X), podendo o conteúdo de enxofre observado estar presente não só na superfície do material como em alguma camada interna.



**Figura 4.7 - Micrografia do carvão sulfonado derivado de BC (CsBC) e análise qualitativa por EDS.**

#### **4.4 Aplicação nas reações**

As reações foram conduzidas a fim de observar o efeito da sulfonação do catalisador em uma reação modelo de produção de ésteres graxos e de produção biodiesel. Foi testado apenas o catalisador obtido da sulfonação do craqueamento do alcatrão.

#### 4.4.1 Reação de Esterificação

Foram realizadas primeiramente as reações com o carvão puro no tempo máximo de 4 h para observar a capacidade máxima de conversão da reação sem a utilização da sulfonação. Em seguida, o catalisador sulfonado foi aplicado às reações com o ácido oleico.

Na Tabela 4.5, são apresentados os valores de conversão para as reações com ácido oleico, reações de esterificação, com o catalisador sulfonado (CsA) e com o carvão puro (CA).

**Tabela 4.5 - Valores de conversão (%) para a esterificação de ácido oleico utilizando o catalisador sulfonado derivado alcatrão (CsA).**

| Tempo de reação (h) | Conversão (%)     |                    |
|---------------------|-------------------|--------------------|
|                     | Reação com Etanol | Reação com Metanol |
| 1                   | 46,6              | 75,8               |
| 2                   | 79,2              | 100                |
| 3                   | 96,2              | 100                |
| 4                   | 100               | 100                |
| 4*                  | 27                | 23,8               |

\*Reação realizado com o carvão antes da sulfonação (CA).

Os valores de conversão utilizando o carvão puro mostram uma baixa conversão para os dois álcoois testados. Na catálise heterogênea ácida quanto maior o número de sítios ativos ácido melhor será a taxa de conversão em ésteres.

Observa-se que a reação com metanol atingiu 100% de conversão com apenas 2 h de reação, mostrando um ótimo desempenho desse catalisador. Para o etanol, a conversão seguiu um perfil crescente com o aumento do tempo de reação, atingindo 100% com 4 h de reação. Ambos os resultados são satisfatórios uma vez que utilizando as reações com ácido oleico como modelo pode-se ter uma boa perspectiva na aplicação com outros ácidos graxos. Diversos óleos vegetais provenientes de oleaginosas possuem quantidades consideráveis de ácido oleico, entre outros ácidos graxos e triacilglicerídeos. Desta forma, pode-se concluir que este catalisador possui grande potencial para a produção de biodiesel por transesterificação de materiais graxos de

diversos óleos de matéria-prima vegetal entre outras reações para conversão de metil e etil ésteres.

#### 4.4.2 Reação de Transesterificação

O CsA foi aplicado em reações com óleo de soja para comprovar sua eficiência frente à produção de biodiesel por transesterificação. Na Tabela 4.6, são apresentados esses valores de conversão utilizando o carvão sulfonado.

**Tabela 4.6 - Valores de conversão (%) para a transesterificação de óleo de soja utilizando o catalisador sulfonado derivado do alcatrão.**

| Tempo de reação (h) | Conversão (%)     |                    |
|---------------------|-------------------|--------------------|
|                     | Reação com Etanol | Reação com Metanol |
| 1                   | 82,9              | 97,9               |
| 2                   | 98,6              | 100                |
| 3                   | 100               | 97,6               |
| 4                   | 100               | 92,4               |
| 4*                  | 1,7               | 2,5                |

\*Reação realizado com o carvão antes da sulfonação (CA).

Os resultados obtidos com o metanol são promissores tendo em vista que com 2 h de reação a conversão atinge 100%. Há uma queda com a progressão do tempo, podendo ser causada por fatores como aumento excessivo da quantidade de glicerol e desativação do catalisador (causada por subprodutos da reação). Os dados obtidos com etanol mostram-se promissores, uma vez que apresentam conversão de 100% com 3 h de reação.

Fazendo uma comparação entre os dados da esterificação e da transesterificação apresentados observa-se uma maior atividade para as reações de transesterificação. Isto pode ser causado devido a desativação do catalisador ácido pelo subproduto da esterificação, água, que atuam como venenos para esses catalisadores impedindo sua ação mais eficiente.

De acordo com a resolução da ANP o teor de ésteres deve ser igual ou superior a 96,5% para ser considerado biodiesel. A reação com etanol atende esse requisito com 2

h de reação e com metanol com apenas 1 h de reação, assim, comprovando a alta eficiência do catalisador para a produção de biodiesel<sup>23</sup>.

Um fator importante a ser considerado e reforçado é a alta conversão em biodiesel utilizando etanol. O etanol é uma matéria-prima muito abundante no cenário nacional e provem em sua grande maioria de fontes renováveis de energia (cana-de-açúcar). Já o metanol, é derivado do petróleo (fonte não renovável) e é bastante utilizado para a produção de biodiesel por obter alta conversão e facilitar a separação do produto final do glicerol<sup>29</sup>.

#### **4.5 Conclusões**

Para análise da acidez dos carvões sulfonados os métodos apresentados levam em conta a quantidade obtida da análise elementar através do quantitativo de enxofre. Entretanto, sabendo que outros métodos podem ser mais eficientes na medida real da acidez dos sólidos, uma vez que não só os sítios ácidos de enxofre contribuem para sua acidez e por ser um material de superfície irregular (podendo ter cavidades com poros onde os sítios ácidos não são acessados na reação), outras técnicas como RMN <sup>1</sup>H de sólido utilizando uma molécula com propriedades básicas e ainda testes de adsorção com outras moléculas prova (piridina e amônia) são perspectivas de análises para este trabalho.

Os materiais preparados mostraram notória densidade ácida comparado com outros materiais semelhantes da literatura. A alta densidade ácida é uma característica favorável para um catalisador heterogêneo ácido, possibilitando com que menores quantidades de catalisadores possam ser utilizadas para altos valores de conversão, além disso, possibilidades de reuso sem perda de atividade. Como perspectiva, tem-se a realização de análise das áreas superficiais dos materiais preparados, a fim de fazer correlação com a densidade ácida e comprovar sua melhor performance frente os trabalhos descritos na literatura de materiais semelhantes.

Além disso, tem-se como perspectiva o teste dos demais materiais sulfonados frente as reações de esterificação e transesterificação, testando a cinética de reação pela temperatura, razão molar álcool:material graxo e quantidade de catalisador. O reciclo dos catalisadores nas condições experimentais mais otimizadas e consequente avaliação de sua lixiviação também são perspectivas deste trabalho.

Os catalisadores ainda podem ser incorporados a outros sistemas de reação que utilizem catálise ácida, visto os resultados de densidade ácida encontrados. A hidrólise de materiais lignocelulósicos é uma das perspectivas de aplicação destes catalisadores.

## Referências

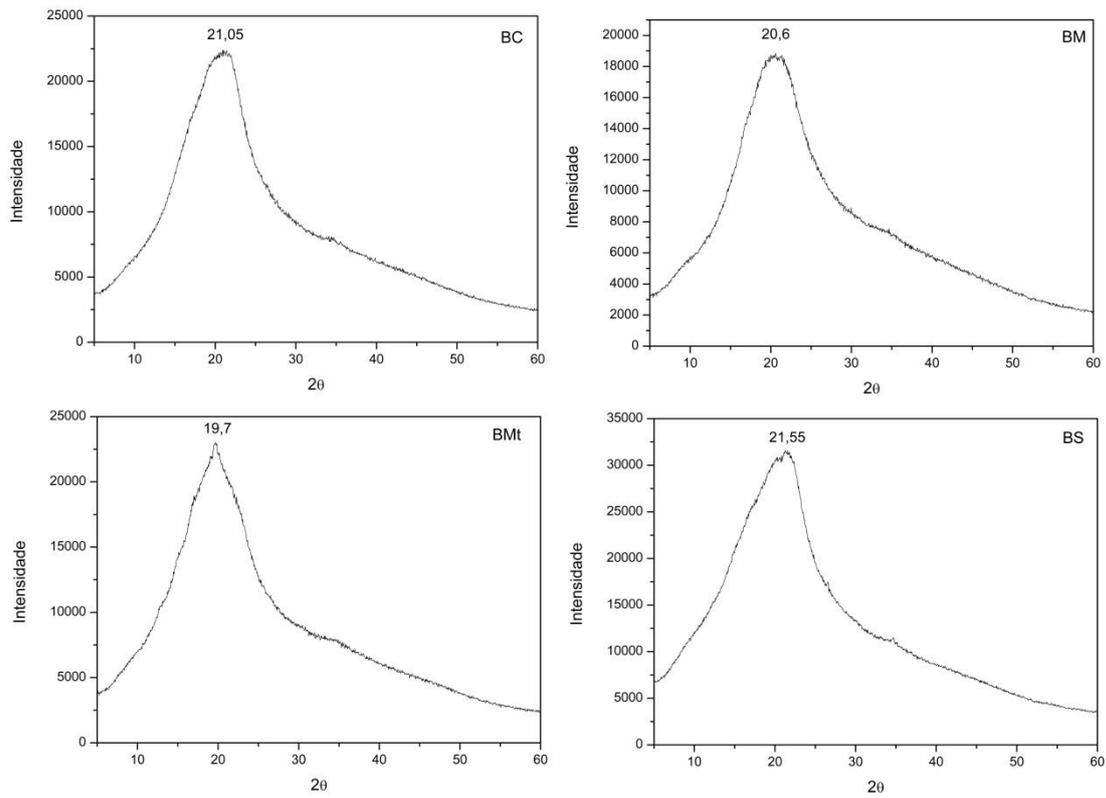
- (1) Cheng, L., K. E. ; Trenberth, J. F.; Abraham, J.; Boyer, T. P.; Schuckmann, K. v.; Zhu, J. Taking the pulse of the planet. *Earth & Space Science News* [Online Early Access]. DOI: 10.1029/2017EO081839. Published Online: 2017.
- (2) EEA; European Environment Agency: 2018; Vol. 2018.
- (3) MMA; Ministério do Meio Ambiente: 2018; Vol. 2018.
- (4) Brasil, P.; Governo do Brasil 2016; Vol. 2018.
- (5) Leite, R. C. d. C.; Leal, M. R. L. V. *Novos estudos CEBRAP* **2007**, 15.
- (6) Sharma, A.; Pareek, V.; Zhang, D. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *50*, 1081.
- (7) Ni, M.; Leung, D. Y. C.; Leung, M. K. H.; Sumathy, K. *Fuel Processing Technology* **2006**, *87*, 461.
- (8) Pinheiro, G.; Rendeiro, G.; Pinho, J.; Macedo, E. *Renewable Energy* **2012**, *37*, 379.
- (9) ANEEL In *Atlas de Energia Elétrica no Brasil*; Agência Nacional de Energia Elétrica: Brasília 2008, p 236.
- (10) Volynets, B.; Ein-Mozaffari, F.; Dahman, Y. *Green Processing and Synthesis* **2017**, *6*, 1.
- (11) Foston, M.; Ragauskas, A. *Industrial Biotechnology* **2012**, *8*, 191.
- (12) Saliba, E. d. O. S.; Rodriguez, N. M.; Morais, S. A. L. d.; Piló-Veloso, D. *Ciência Rural* **2001**, *31*, 917.
- (13) Jin, X.; Chen, X.; Shi, C.; Li, M.; Guan, Y.; Yu, C. Y.; Yamada, T.; Sacks, E. J.; Peng, J. *Bioresource Technology* **2017**, *241*, 603.
- (14) Cai, J.; He, Y.; Yu, X.; Banks, S. W.; Yang, Y.; Zhang, X.; Yu, Y.; Liu, R.; Bridgwater, A. V. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *76*, 309.
- (15) Dias, M. O. d. S.; Maciel Filho, R.; Mantelatto, P. E.; Cavalett, O.; Rossell, C. E. V.; Bonomi, A.; Leal, M. R. L. V. *Environmental Development* **2015**, *15*, 35.
- (16) Saldarriaga, J. F.; Aguado, R.; Pablos, A.; Amutio, M.; Olazar, M.; Bilbao, J. *Fuel* **2015**, *140*, 744.
- (17) Quintella, C. M.; Teixeira, L. S. G.; Korn, M. G. A.; Costa Neto, P. R.; Torres, E. A.; Castro, M. P.; Jesus, C. A. C. *Química Nova* **2009**, *32*, 793.
- (18) Virmond, E.; Rocha, J. D.; Moreira, R. F. P. M.; José, H. J. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2013**, *30*, 197.
- (19) Zhao, C.; Jiang, E.; Chen, A. *Journal of the Energy Institute* **2017**, *90*, 902.
- (20) Yoon, S. Y.; Han, S. H.; Shin, S. J. *Energy* **2014**, *77*, 19.
- (21) Menezes, R. S. *Biodiesel no Brasil: Impulso Tecnológico* UFLA: Lavras, 2016; Vol. 1.
- (22) Shikida, P. F. A.; Finco, A.; Cardoso, B. F.; Galante, V. A.; Rahmeier, D.; Bentivoglio, D.; Rasetti, M. In *Liquid Biofuels: Emergence, Development and Prospects*; Domingos Padula, A., Silveira dos Santos, M., Benedetti Santos, O. I., Borenstein, D., Eds.; Springer London: London, 2014, p 25.
- (23) ANP; Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2018; Vol. 2018.
- (24) Huang, S.; Hu, G. *Energy* **2018**, *145*, 557.
- (25) Demirbas, A. *Applied Energy* **2009**, *86*, S108.
- (26) Ghesti, G. F. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 2006.
- (27) Ma, F.; Hanna, M. A. *Bioresource Technology* **1999**, *70*, 1.

- (28) Dehkhoda, A. M.; West, A. H.; Ellis, N. *Applied Catalysis A: General* **2010**, *382*, 197.
- (29) Gaio, L. M. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 2014.
- (30) Zhao, W.; Yang, B.; Yi, C.; Lei, Z.; Xu, J. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, *49*, 12399.
- (31) Janaun, J.; Ellis, N. *Journal of Applied Sciences* **2010**, *10*, 2633.
- (32) Vicente, G.; Martínez, M.; Aracil, J. *Bioresource Technology* **2004**, *92*, 297.
- (33) Borges, L. D.; Moura, N. N.; Costa, A. A.; Braga, P. R. S.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; de Macedo, J. L.; Ghesti, G. F. *Applied Catalysis A: General* **2013**, *450*, 114.
- (34) Dawodu, F. A.; Ayodele, O. O.; Xin, J.; Zhang, S. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2014**, *89*, 1898.
- (35) Gama, P. E.; Gil, R. A. d. S. S.; Lachter, E. R. *Química Nova* **2010**, *33*, 1859.
- (36) Cordeiro, C. S.; Silva, F. R. d.; Wypych, F.; Ramos, L. P. *Química Nova* **2011**, *34*, 477.
- (37) Borges, M. E.; Díaz, L. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, *16*, 2839.
- (38) Ghesti, G. F.; Macedo, J. L. d.; Parente, V. C. I.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *355*, 139.
- (39) Jothiramalingam, R.; Wang, M. K. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, *48*, 6162.
- (40) Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D. A.; Goodwin, J. G. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, *44*, 5353.
- (41) Ngaosuwan, K.; Goodwin, J. G.; Prasertdham, P. *Renewable Energy* **2016**, *86*, 262.
- (42) Collard, F.-X.; Blin, J. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *38*, 594.
- (43) Biswas, B.; Pandey, N.; Bisht, Y.; Singh, R.; Kumar, J.; Bhaskar, T. *Bioresour Technol* **2017**, *237*, 57.
- (44) Dhyani, V.; Bhaskar, T. *Renewable Energy* **2017**, *129*, 695.
- (45) Saxena, R. C.; Seal, D.; Kumar, S.; Goyal, H. B. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2008**, *12*, 1909.
- (46) Rendeiro, G.; Nogueira, M. F. M. *Combustão e gasificação de biomassa sólida*; Ministério de Minas e Energia: Brasília, 2008.
- (47) Heidenreich, S.; Foscolo, P. U. *Progress in Energy and Combustion Science* **2015**, *46*, 72.
- (48) Viana, N. A. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 2015.
- (49) Yu, H.; Wu, Z.; Chen, G. *Renewable Energy* **2018**, *121*, 559.
- (50) Quitete, C. P. B.; Souza, M. M. V. M. *Química Nova* **2014**, *37*, 689.
- (51) Shen, Y.; Yoshikawa, K. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, *21*, 371.
- (52) Wang, T.; Chang, J.; Lv, P.; Zhu, J. *Energy & Fuels* **2005**, *19*, 22.
- (53) Nakai, D. K. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 2014.
- (54) Blanco, P. H.; Wu, C.; Onwudili, J. A.; Williams, P. T. *Energy & Fuels* **2012**, *26*, 2107.
- (55) Carrier, M.; Joubert, J.-E.; Danje, S.; Hugo, T.; Görgens, J.; Knoetze, J. *Bioresource Technology* **2013**, *150*, 129.

- (56) Figueredo, N. A. d.; Costa, L. M. d.; Melo, L. C. A.; Siebeneichlerd, E. A.; Tronto, J. *Revista Ciência Agronômica* **2017**, *48*, 3.
- (57) Lima, L. A.; Fernandes, T. L.; Tenório, L. X. d. S.; Silva, M. L. d.; Evaristo, R. B. W.; Ghesti, G. F.; Martin, A. R. *Cadernos de Prospecção* **2017**, *10*, 650.
- (58) Mega, J. F.; Neves, E.; Andrade, C. J. d. *Revista Citino* **2011**, *1*, 34.
- (59) Carvalho, D. S. d.; Zambiasi, R. C. *Brazilian Journal of Food and Nutrition* **2011**, *22*, 351.
- (60) Mussatto, S. I.; Dragone, G.; Roberto, I. C. *Journal of Cereal Science* **2006**, *43*, 1.
- (61) Mallen, E.; Najdanovic-Visak, V. *Bioresource Technology Reports* **2018**, *1*, 16.
- (62) Santos, M. S. d.; Ribeiro, F. d. M. *Cervejas e Refrigerantes*; CETESB: São Paulo, 2005.
- (63) Cordeiro, L. G. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, 2011.
- (64) McCarthy, A.; O'Callaghan, Y.; Piggott, C.; FitzGerald, R.; M O'Brien, N. In *Proceedings of the Nutrition Society* 2012; Vol. 72, p 117.
- (65) Mello, L. R. P. F.; Mali, S. *Industrial Crops and Products* **2014**, *55*, 187.
- (66) Fontana, K. B.; Lenzi, G. G.; Alves, Watanabe, E. R. L. R.; Lenzi, E. K.; Pietrobelli, J. A. M. T.; Chaves, E. S. *International Journal of Chemical Engineering* **2016**, *2016*, 11.
- (67) Ravindran, R.; Jaiswal, S.; Abu-Ghannam, N.; Jaiswal, A. K. *Bioresource Technology* **2018**, *248*, 272.
- (68) Martins, A. G. R.; Silva, E. S.; Messias, A. S. *International Journal of Applied Science and Technology* **2016**, *6*, 35.
- (69) Ghesti, G. F. *Tutorial de busca nos principais bancos de patentes*; Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico, UnB: Brasília, 2016.
- (70) ABNT; Associação Brasileira de Normas Técnicas: 1986; Vol. NBR 8112/86.
- (71) TAPPI; Technical Association of the Pulp and Paper Industry Vol. T 204 om-88.
- (72) NREL; National Renewable Energy Laboratory 1995; Vol. LAP-003.
- (73) NREL; National Renewable Energy Laboratory 1995; Vol. LAP-004.
- (74) Browning, B. L. *The Chemistry of Wood*; Interscience: New York, 1963.
- (75) Kennedy, J. F.; Phillips, G. O.; Williams, P. A. *Wood and Cellulosics: Industrial Utilizations, Biotechnology, Structure and Properties*; Ellis Horwood: Chichester, 1987.
- (76) Brum, S. S. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Lavras, 2007.
- (77) Segal, L.; Creely, J. J.; Martin, A. E.; Conrad, C. M. *Textile Research Journal* **1959**, *29*, 786.
- (78) Kang, S.; Ye, J.; Zhang, Y.; Chang, J. *RSC Advances* **2013**, *3*, 7360.
- (79) Chen, G.; Fang, B. *Bioresource Technology* **2011**, *102*, 2635.
- (80) Santos, D. M. d.; Bukzem, A. d. L.; Ascheri, D. P. R.; Signini, R.; Aquino, G. L. B. d. *Carbohydrate Polymers* **2015**, *131*, 125.
- (81) Ulbrich, M.; Preßl, D.; Fendt, S.; Gaderer, M.; Spliethoff, H. *Fuel Processing Technology* **2017**, *167*, 663.
- (82) Chipara, A. C.; Chipara, D. M.; Chipara, M. *Spectroscopy* **2011**, *26*, 42.
- (83) Balogun, A. O.; Sotoudehniakarani, F.; McDonald, A. G. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2017**, *127*, 8.

- (84) Santos, M.; Jiménez, J. J.; Bartolomé, B.; Gómez-Cordovés, C.; del Nozal, M. J. *Food Chemistry* **2003**, *80*, 17.
- (85) Christa, K.; Soral-ŠMietana, M. *Czech Journal of Food Sciences* **2008**, *26*, 153.
- (86) Park, S.; Baker, J. O.; Himmel, M. E.; Parilla, P. A.; Johnson, D. K. *Biotechnology for Biofuels* **2010**, *3*, 10.
- (87) Calahorra, M. E.; Cortázar, M.; Eguiazábal, J. I.; Guzmán, G. M. *Journal of Applied Polymer Science* **1989**, *37*, 3305.
- (88) Burhenne, L.; Messmer, J.; Aicher, T.; Laborie, M.-P. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2013**, *101*, 177.
- (89) Ribeiro, N. J. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.
- (90) Toda, M.; Takagaki, A.; Okamura, M.; Kondo, J. N.; Hayashi, S.; Domen, K.; Hara, M. *Nature* **2005**, *438*, 178.
- (91) Kang, S.; Ye, J.; Chang, J. *International Review of Chemical Engineering (IRECHE)* **2013**, *5*, 133.
- (92) Kastner, J. R.; Miller, J.; Geller, D. P.; Locklin, J.; Keith, L. H.; Johnson, T. *Catalysis Today* **2012**, *190*, 122.
- (93) Yu, J. T.; Dehkhoda, A. M.; Ellis, N. *Energy & Fuels* **2011**, *25*, 337.
- (94) Samorì, C.; Torri, C.; Fabbri, D.; Falini, G.; Faraloni, C.; Galletti, P.; Spera, S.; Tagliavini, E.; Torzillo, G. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1501.
- (95) Chin, L. H.; Abdullah, A. Z.; Hameed, B. H. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *183*, 104.
- (96) Shu, Q.; Gao, J.; Nawaz, Z.; Liao, Y.; Wang, D.; Wang, J. *Applied Energy* **2010**, *87*, 2589.
- (97) Macedo, J. L. d. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, 2007.
- (98) Ghesti, G. F.; de Macedo, J. L.; Resck, I. S.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L. *Energy & Fuels* **2007**, *21*, 2475.
- (99) Wembabazi, E.; Mugisha, P. J.; Ratibu, A.; Wendi, D.; Kyambadde, J.; Vuzi, P. C. *Journal of Spectroscopy* **2015**, *2015*, 8.
- (100) Zong, M.-H.; Duan, Z.-Q.; Lou, W.-Y.; J. Smith, T.; Wu, H. *Green Chemistry* **2007**, *9*.

## ANEXO I



**Figura AI.1 - Difratoogramas de Raios X dos bagaços da produção de cerveja: BC – Bagaço 100% malte de cevada, BM – Bagaço malte de cevada + milho, BMt – Bagaço malte de cevada + milheto e BS – Bagaço malte de cevada + trigo sarraceno.**