

PRODUÇÃO DE CHAR A PARTIR DA PIRÓLISE DE UM SUB-PRODUTO DA INDÚSTRIA CERVEJEIRA

Lauren Marcilene Maciel Machado¹

Marcelo Godinho²

Gabriela Collazzo³

Guilherme Dotto⁴

Daniele Perondi⁵

Resumo:

Com a crescente demanda da produção cervejeira, surge a necessidade do descarte adequado dos resíduos sólidos gerados. Alternativas sustentáveis estão sendo investigadas para dar um destino adequado ao bagaço de malte (apontado como um dos principais resíduos sólidos gerados pelo setor). Uma das rotas alternativas é o processo termoquímico, através da reação de pirólise. Dentre os produtos da reação de pirólise, encontra-se um material carbonoso denominado char. O objetivo deste trabalho foi avaliar a melhor condição experimental para maximizar o rendimento do char produzido sob diferentes condições de temperatura (500, 600 e 700 °C) e diferentes tempos de isoterma (10, 30 e 50 minutos). Para tal, um planejamento experimental fatorial 2k foi adotado. Os experimentos de pirólise (produção do char) foram conduzidos fazendo-se uso de um reator de quartzo, e mantendo-se fixas as condições de taxa de aquecimento (5 °C/min) e vazão de gás inerte (N₂) (150 mL/min). A caracterização do bagaço de malte também foi estudada. Os resultados obtidos indicaram que o bagaço de malte in natura apresenta baixos teores de nitrogênio ($3,85\% \pm 0,07$) e enxofre ($0,38\% \pm 0,03$). Estes valores apresentam vantagem ambiental, uma vez que minimizam as emissões de NO_x e SO_x. O alto teor de carbono presente na amostra ($46,85\% \pm 0,19$) contribui para o seu poder calorífico superior (18,16 MJ/kg). Adicionalmente, o elevado teor de matéria volátil ($78,36\% \pm 2,62$), associado ao baixo teor de cinzas ($3,55\% \pm 0,03$), demonstra o potencial desta biomassa para aplicação em processos de conversão termoquímica. Através dos resultados de significância estatística (diagrama de Pareto), verificou-se que as variáveis estudadas apresentam efeito significativo (valor-p

Palavras-chave: Bagaço de malte, Pirólise, Char

Modalidade de Participação: Pós-Graduação

**PRODUÇÃO DE CHAR A PARTIR DA PIRÓLISE DE UM SUB-PRODUTO DA INDÚSTRIA
CERVEJEIRA**

¹ Aluno de pós-graduação. laurenmmm@gmail.com. Autor principal

² Docente . mgodinho@ucs.br. Co-autor

³ Docente . gabrielacollazzo@gmail.com. Co-autor

⁴ Docente. guilherme_dotto@yahoo.com.br. Orientador

⁵ Pesquisadora . dani.perondi@gmail.com. Co-orientador

PRODUÇÃO DE CHAR A PARTIR DA PIROLÍSE DE UM SUB-PRODUTO DA INDÚSTRIA CERVEJEIRA

1 INTRODUÇÃO

Resíduos sólidos são comumente gerados pela indústria cervejeira nas etapas de filtragem, envase e, tratamento de água e efluentes líquidos. Os principais resíduos sólidos gerados são: o bagaço de malte e os *trubs* grosso e fino. Dados do setor, indicam que no ano de 2016, o Brasil fabricou 14,1 bilhões de litros de cerveja. Adicionalmente, as cervejarias encontram-se localizadas majoritariamente nas regiões Sul e Sudeste do país (Marcusso e Muller, 2016). Uma vez que há uma perspectiva de crescimento das indústrias cervejeiras, surge a necessidade do descarte adequado destes resíduos.

Alternativas estão sendo propostas para dar o destino correto ao bagaço de malte. Recentemente, Franciski et.al., (2018) pirolisaram o bagaço de malte seguido pela etapa de ativação física com CO₂ e, utilizaram o carvão ativado produzido para fins de adsorção do azul de metileno. Em outra publicação, Mello e Mali (2014) reportaram o emprego do bagaço de malte na produção de espumas biodegradáveis à base de amido de mandioca. Adicionalmente, Fontana et al., (2016) investigaram o potencial do bagaço de malte como bioissorvente na remoção do corante têxtil laranja solimax TGL 182% (OS-TGL) a partir de soluções aquosas.

Neste contexto, a conversão termoquímica através da reação de pirólise, surge como uma alternativa de tratamento e disposição para o bagaço de malte. A pirólise tem recebido atenção por sua flexibilidade em gerar uma combinação de produtos sólidos (material carbonoso conhecido como *char*), líquidos (bio-óleo) e gasosos em diferentes proporções, dependendo dos parâmetros operacionais utilizados, como por exemplo a temperatura e, a taxa de aquecimento (Czajczynska et al., 2017).

A contribuição científica deste trabalho está na avaliação da melhor condição experimental para maximizar o rendimento do produto *char* produzido sob diferentes condições de temperatura (500, 600 e 700 °C) e diferentes tempos de isoterma (10, 30 e 50 minutos). Para tal, um planejamento experimental fatorial 2^k foi adotado.

2 METODOLOGIA

2.1 Materiais e Métodos

2.1.1 Materiais

A biomassa utilizada (material orgânico/ bagaço de malte) foi fornecida por uma indústria cervejeira localizada no estado de Santa Catarina (região Sul do Brasil). Inicialmente, a biomassa foi submetida ao procedimento de secagem natural ao sol por 2 dias, seguida de secagem em estufa na temperatura de 40 °C por 6h. Posteriormente, a amostra foi cominuída em um moinho de facas. Esta redução do tamanho de partícula possibilitou a realização das análises posteriores (de caracterização, bem como dos ensaios pirolíticos).

2.1.2 Planejamento Experimental

Com objetivo de identificar as condições adequadas operacionais, bem como o ponto ótimo, foi utilizado um planejamento fatorial 2² com ponto central. Para a apresentação da significância estatística foi utilizado o diagrama de Pareto. O diagrama de Pareto permite disponibilizar os dados em uma ordem hierárquica, ajudando a identificar e avaliar os parâmetros e as interações mais significativas sobre cada variável de resposta considerada em um determinado processo. No diagrama de Pareto, os efeitos cujos retângulos ultrapassarem à

direita da linha divisória ($p=0,05$) são estatisticamente significativos, ao nível de 95% de confiança em relação aos demais.

A Tabela 1 apresenta as variáveis estudadas, bem como os seus níveis.

Tabela 1 – Matriz do planejamento experimental utilizado para os ensaios de pirólise.

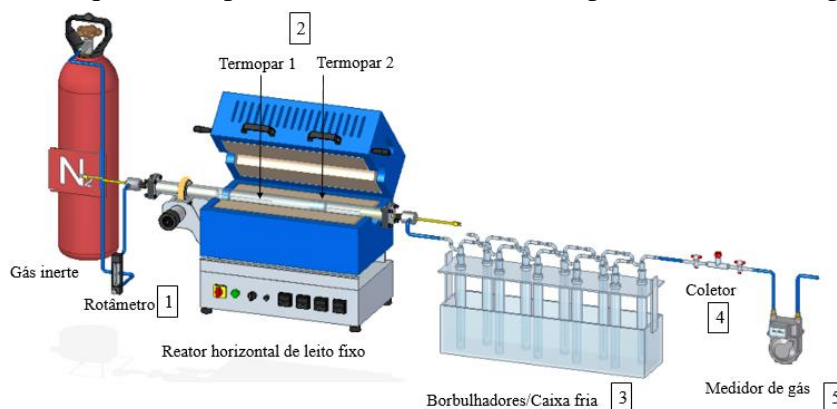
Nº do experimento	Temperatura (°C)	Tempo de isoterma (min.)	Temperatura codificada	Tempo de isoterma codificada
1	500	10	-1	-1
2	500	50	-1	+1
3	700	10	+1	-1
4	700	50	+1	+1
5	600	30	0	0
6	600	30	0	0
7	600	30	0	0

Fonte: dos autores, 2018.

2.1.3 Ensaios de pirólise

Para os ensaios de pirólise, fez-se uso de um reator de quartzo cilíndrico, da marca *Sanchis*, cujo opera em sistema batelada (Figura 1). Para cada ensaio, 40 g de bagaço de malte foram alimentados. O reator utilizado é aquecido eletricamente por duas resistências, cada uma com potência de 1900 W. Uma taxa de aquecimento de 5 °C/min e uma vazão de 150 mL/min de gás inerte (N_2) foram utilizadas para todos os experimentos. As variáveis temperatura e tempo de isoterma seguiram as condições apresentadas na Tabela 1.

Figura 1 - Esquema simplificado do reator utilizado para os ensaios de pirólise.



Fonte: Adaptada de Perondi, 2017.

O sistema é composto por: (1) um rotâmetro para o controle da vazão de gás inerte (N_2); (2) termopares do tipo K posicionados no interior do reator; (3) dez borbulhadores (*impingers*) associados em série. Para cada ensaio foram adicionados 100 mL de álcool isopropílico em cada borbulhador, com exceção do primeiro e do último (vazios). Todos os borbulhadores foram acondicionados em uma caixa fria (banho de gelo, sal e álcool isopropílico). O objetivo do banho foi manter os borbulhadores a baixa temperatura (em torno de -10 °C), de forma a favorecer a condensação dos vapores do processo de pirólise. A amostragem (coleta) do gás não-condensável foi realizada fazendo-se uso de coletores (*traps*). A condensação dos vapores da pirólise foi conduzida de acordo com a norma CEN BT/TF 143 (adaptada); (4) coletor de gás; (5) medidor de gás do tipo diafragma.

2.1.4 Técnicas de caracterização

Os experimentos realizados seguiram as seguintes normas técnicas: **Análise elementar:** (ASTM D5373/02 (carbono, hidrogênio e nitrogênio) e ASTM D4239-14e2 (enxofre)); **Análise imediata:** (NBR8293 (MB1893), NBR8290 (MB1892), NBR8299 (MB1899), NBR8289 (MB1891) de 1983); **Lignina Klason:** (TAPPI T222), **Celulose e Hemicelulose:** (Van Soest modificado) e **Poder calorífico:** (ASTM D5865).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, será abordada a caracterização da biomassa *in natura* e, posteriormente serão apresentados os resultados relativos aos experimentos de pirólise. Para fins de comparação, foram inseridos na Tabela 2, alguns resultados de caracterização reportados na literatura.

Tabela 2 - Caracterização da biomassa *in natura*.

Parâmetros	Biomassa (Bagaço de malte)	Referência
<i>Análise elementar (%m/m)</i>		
Carbono (C)	46, 85 ± 0,19	46,84 (Franciski <i>et.al.</i> , 2018)
Hidrogênio (H)	8,18 ± 0,06	8,18 (Franciski <i>et.al.</i> , 2018)
Nitrogênio (N)	3,85 ± 0,07	3,86 (Franciski <i>et.al.</i> , 2018)
Enxofre (S)	0,38 ± 0,03	0,38 (Franciski <i>et.al.</i> , 2018)
Oxigênio (O) **	40,74 ± 0,36	40,74 (Franciski <i>et.al.</i> , 2018)
<i>Poder calorífico superior (MJ kg⁻¹)</i>	18,16	21,67 (Balogun <i>et.al.</i> 2017)
<i>Análise Imediata* (%m/m)</i>		
Matéria volátil	78,36 ± 2,62	77,13 (Balogun <i>et.al.</i> , 2017)
Teor de cinzas	3,55 ± 0,03	3,83 (Balogun <i>et.al.</i> , 2017)
Carbono fixo **	18,09 ± 2,60	19,03 (Balogun <i>et.al.</i> , 2017)
Umidade	2,24 ± 1,25	5,34 (Mello e Mali, 2014)
<i>Principais constituintes (%m/m)</i>		
Celulose	3,61 ± 0,33	12,29 (Mello e Mali, 2014)
Hemicelulose	52,75 ± 1,93	23,41 (Mello e Mali, 2014)
Lignina Klason	12,97 ± 0,83	26,13 (Mello e Mali, 2014)

Fonte: dos autores, 2018.

*base seca

**obtido por diferença

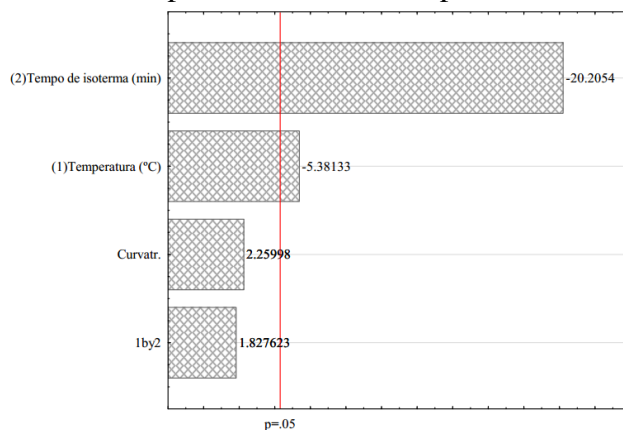
De maneira geral, pode-se inferir que os resultados apresentados na Tabela 2 se assemelham aos resultados reportados na literatura. Os baixos teores de nitrogênio (3,85 % ± 0,07) e enxofre (0,38 % ± 0,03) apresentam vantagem ambiental, uma vez que minimizam as emissões de NO_x e SO_x. O alto teor de carbono presente na amostra (46, 85 % ± 0,19), contribui para o seu poder calorífico superior. De acordo com McKendry (2002), o resultado da análise elementar está diretamente ligado ao poder calorífico superior. O poder calorífico superior de um determinado material está relacionado com a quantidade de C e H presentes neste material (Perondi, 2017). O elevado teor de matéria volátil (78,36 % ± 2,62) e o baixo teor de cinzas (3,55 % ± 0,03) demonstra o potencial desta biomassa para aplicação em processos de conversão termoquímica.

Os resultados dos principais constituintes (celulose, hemicelulose e lignina) diferem dos apresentados por outros autores. Estas diferenças podem ser justificadas pela variedade, tempo de colheita e condições da cevada, além da qualidade e do tipo de adjuvante adicionado

durante o processo de fermentação, que é único para cada cervejaria (Santos et. al., 2003). De acordo com Neves et. al., (2011), a presença de lignina na biomassa aumenta o rendimento de produção de carvão, além de contribuir para o aumento do seu poder calorífico.

A análise estatística dos resultados obtidos a partir do planejamento experimental com relação a variável de resposta rendimento de *char* (%) pode ser visualizado no diagrama de Pareto da Figura 2. O diagrama indica que, com um nível de confiança de 95 %, as variáveis temperatura e tempo de isoterma exercem efeito significativo (valor-p < 0,05) sobre o rendimento de *char*.

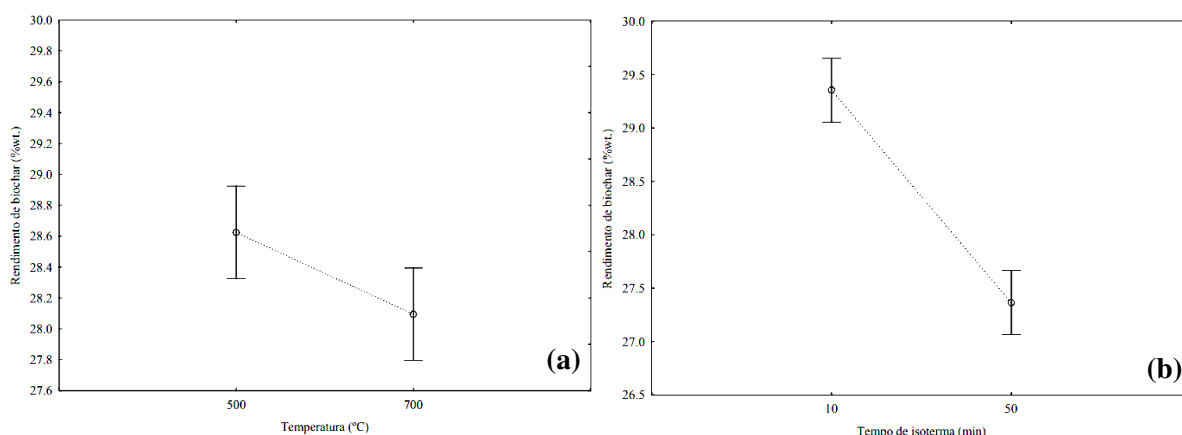
Figura 2- Diagrama de Pareto para a variável de resposta rendimento de *char* (%wt.).



Fonte: dos autores, 2018.

Nas Figuras 3 (a) e (b) é possível verificar que, há uma diminuição do rendimento de *char* com o aumento da temperatura e do tempo de isoterma. O maior rendimento de *char* foi obtido a partir da utilização de uma temperatura menor (500 °C), associado ao menor tempo de isoterma (10 min). Para esta condição experimental, o rendimento de *char* foi de 29,71 %wt.

Figura 3 - Variação do rendimento de *char* e função das variáveis temperatura e tempo de isoterma.



Fonte: dos autores, 2018.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados apresentados, pode-se inferir que os baixos teores de nitrogênio e enxofre encontrados no bagaço de malte, apresentam vantagem ambiental, uma vez que minimizam as emissões de NO_x e SO_x. O alto teor de carbono presente na amostra contribui

para o seu poder calorífico superior. Adicionalmente, o elevado teor de matéria volátil, associado ao baixo teor de cinzas, demonstra o potencial desta biomassa para aplicação em processos de conversão termoquímica.

Especificamente com relação ao rendimento de *char*, a condição ótima experimental foi obtida a partir da utilização de uma temperatura menor (500 °C), associada ao menor tempo de isoterma (10 min). Para esta condição experimental, o rendimento de *char* foi de 29,71 %wt.

REFERÊNCIAS

BALOGUN, A. O.; SOTOUDEHNIKARANI, F.; MCDONALD, A. G.; Thermo-kinetic, spectroscopic study of brewer's spent grains and characterization of their pyrolysis products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 127, p. 8-16, sep 2017.

CZAJCZYNSKA, D.; ANGUILANO, L.; GHAZAL, H.; KRZYZYNSKA, R.; REYNOLDS, A.J.; SPENCER, N.; JOUHARA, H.; Potential Of Pyrolysis Processes In The Waste Management Sector, **Thermal Science And Engineering Progress**, v. 3, p. 171–197, sep. 2017.

FONTANA, K. B.; CHAVES, E. D.; SANCHEZ, J. D. S.; WATANABE, E. R. L. R.; PIETROBELLI, J. M. T. A.; LENZI, G. G. Textile dye removal from aqueous solutions by malt bagasse: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies, **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 124, p. 329-336, feb. 2016.

FRANCISKI, M. A.; PERES, E. C.; GODINHO, M.; PERONDI, D.; FOLETTO, E. L.; COLLAZZO, G. C.; DOTTO, G. L. Development of CO₂ activated biochar from solid wastes of a beer industry and its application for methylene blue adsorption. **Waste Management**, v. 78, p. 630-638, ago. 2018.

NEVES, T. A.; PROTÁSIO, T. DE PAULA.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, O. F.; SILVA, V. O.; VIEIRA, C. M. M. Avaliação de clones de Eucalyptus em diferentes locais visando à produção de carvão vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 31, n. 68, p. 319, dez. 2011.

MARCUSSO, E. F; MULLER, C. V. **A cerveja no Brasil: o ministério da agricultura informando e esclarecendo**, ago. 2016.

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

MELLO, L. R. P. F.; MALI, S. Use of malt bagasse to produce biodegradable baked foams made from cassava starch. **Industrial Crops and Products**, v. 55, p. 187-193, apr. 2014.

PERONDI, D. **Conversão termoquímica do resíduo do triturador de sucata (RTS) de uma siderúrgica**. 2017. 245f. Tese de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

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

Agradecimento

Os autores gostariam de agradecer a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).