

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DIRETORIA DE GRADUAÇÃO E EDUCAÇÃO PROFISSIONAL
COORDENAÇÃO DO CURSO DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

JEFERSON WILLIAN DOS SANTOS

**EFEITO DA ATIVAÇÃO POR VAPOR OU DIÓXIDO DE
CARBONO NA POROSIDADE DO CARVÃO ATIVADO
PRODUZIDO A PARTIR DE BRIQUETES DE BAGAÇO DE
MALTE E LEVEDURA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

TOLEDO
2021

JEFERSON WILLIAN DOS SANTOS

EFEITO DA ATIVAÇÃO POR VAPOR OU DIÓXIDO DE CARBONO NA POROSIDADE DO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE BRIQUETES DE BAGAÇO DE MALTE E LEVEDURA

Trabalho de conclusão de Curso apresentado à Coordenação do Curso Superior de Tecnologia em Processos–COPEQ – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR *Campus* Toledo, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Químicos.

Orientador: Gilberto da Cunha Gonçalves

TOLEDO
2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

JEFERSON WILLIAN DOS SANTOS

**EFEITO DA ATIVAÇÃO POR VAPOR OU DIÓXIDO DE CARBONO NA
POROSIDADE DO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE
BRIQUETES DE BAGAÇO DE MALTE E LEVEDURA**

Trabalho apresentado como forma de avaliação para o Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Tecnologia em Processos Químicos da UTFPR, *Campus Toledo*, e aprovado pela banca examinadora abaixo.

Aprovado em 14, de Dezembro de 2021

Banca examinadora

Prof Dr Gilberto da Cunha Gonçalves
UTFPR, câmpus Toledo
Orientador

Prof^a Dr^a Michele Maria Detone Zanette
UTFPR, câmpus Toledo
Avaliadora

Prof Dr Clayton Antunes Martin
UTFPR, câmpus Toledo
Avaliador

OBS: A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de Tecnologia em Processos Químicos.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar influência dos agentes de ativação (CO_2 ou vapor de água) na porosidade dos carvões ativados produzido por Nakamura (2014) e Da Silva (2016) a partir de briquetes de bagaço de malte (BMS) e creme de levedura (CL). Na etapa de pirólise dos briquetes, os autores obtiveram rendimentos médios de 23,40 %, 57,08 %, 19,58 % para o biochar, líquidos pirolíticos e gases, respectivamente. A ativação do biochar foi realizada a 850 °C usando CO_2 (Nakamura, 2014) ou N_2 + vapor de água (Da Silva, 2016) em diferentes tempos de ativação (2, 4 e 6 horas). Os carvões ativados granulados (CAG) foram caracterizados por meio de isotermas de fisissorção de N_2 e número de iodo. Para ambos agentes de ativação, o aumento do tempo de ativação propiciou o desenvolvimento da porosidade dos CAG indicado pelo aumento da área superficial específica, volume de poros e número de iodo. A ativação com vapor de água produziu um desenvolvimento maior de meso e macroporosidade do que a ativação do CO_2 , resultando numa distribuição mais ampla do tamanho dos poros. A partir dos resultados obtidos, pode-se verificar que ambos agentes de ativação podem ser utilizados na produção de CAG gerando adsorventes com diferentes características de poros.

Palavras-chave: pirólise, adsorvente, ativação física, carvões ativados, biomassa.

ABSTRACT

The present work aimed to evaluate the influence of activating agents (CO₂ or water vapor) on the porosity of activated carbons produced by Nakamura (2014) and Da Silva (2016) from malt bagasse briquettes (BMS) and cream of malt yeast (CL). In the pyrolysis step of the briquettes, the authors obtained average yields of 23.40%, 57.08%, 19.58% for biochar, pyrolytic liquids and gases, respectively. Biochar activation was performed at 850 °C using CO₂ (Nakamura, 2014) or N₂ + water vapor (Da Silva, 2016) at different activation times (2, 4 and 6 hours). Granulated activated carbons (GAC) were characterized by means of N₂ physisorption isotherms and iodine number. For both activating agents, the increase in activation time provided the development of GAC porosity, indicated by the increase in the specific surface area, pore volume and iodine number. Activation with water vapor produced a greater development of meso and macroporosity than activation with CO₂, resulting in a wider distribution of pore size. From the results obtained, it can be seen that both activating agents can be used in the production of GAC, generating adsorbents with different pore characteristics.

Keywords: pyrolysis, adsorbent, physical activation, activated carbons, biomass.

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

T	Temperatura (°C)
°C	Graus Celsius
t	Tempo (s, min ou h)
V	Volume de solução (L ou mL)
Kg	Quilograma
L	Litros
CL	Creme de Levedura
BMS	Bagaço de Malte
CA	Carvão Ativado
CP	Carvão Pirolisado
BET	Brunauer, Emmett e Teller
µm	Micrômetro
nm	Nanômetro
cm	Centímetros
m	Metros
mg	Miligrama
kJ	Quilo Joule

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática dos processos tecnológicos na produção da cerveja e dos principais subprodutos.	14
Figura 2 - Representação da Pirólise de uma partícula de biomassa	22
Figura 3 - Módulo Experimental para a pirólise/ativação dos briquetes de BMS e CL: (1) forno mufla, (2) controle de temperatura do forno, (3) reator de aço inox, (4) indicador da temperatura interna do reator, (5) sistema de controle de fluxo de N ₂ , (6) sistema.....	29
Figura 4 - Percentual de burn-off em função do tempo para a ativação do biochar com CO ₂ puro (150 mL min ⁻¹) e vapor de água+N ₂ (52 mL de vapor min ⁻¹) a 850 °C	30
Figura 5 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ das amostras de biochar e carvões ativados com vapor de água por 4 e 6 horas	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análises imediatas do bagaço de malte seco (BMS) e creme de levedura (CL).....	26
Tabela 2 - Comparação entre a ativação com vapor de água e com CO2 na produção carvões ativados preparados a partir de BMS e CL..	32

Sumário

1. INTRODUÇÃO	10
1.1. Objetivo geral	12
1.2. Objetivos específicos.....	12
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA	13
2.1. O processo de produção da cerveja	13
2.2. Malte.....	15
2.3. Levedura	16
2.4. Resíduos gerados no processo de produção cervejeira.....	17
2.5. Pirólise.....	18
2.5.1 Produtos de Pirólise.....	21
2.6. Carvão ativado	24
2.6.1 Ativação Física	24
2.6.2. Ativação Química	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
5. CONCLUSÕES	34
6. REFERÊNCIAS	35

1. INTRODUÇÃO

O Brasil se destaca no cenário mundial como o terceiro maior produtor de cerveja, antecedido pela China e Estados Unidos. Cerca de 191,06 bilhões de litros da bebida alcoólica foram produzidos em 2018, sendo que 14,14 bilhões de litros correspondem à produção brasileira (KIRIN HOLDINGS, 2019).

Associado a este processo produtivo, tem-se a geração de uma volumosa quantidade de subprodutos, destacando-se o bagaço de malte com 85 % do total desses subprodutos. Segundo Mathias et al., (2011), estima-se que para cada 100 L de cerveja produzidos são gerados 20 kg de bagaço de malte. Mesmo com algumas variações químicas, o bagaço de malte consiste basicamente de um material lignocelulósico rico em proteínas e fibras (celulose, hemicelulose e lignina), em frações de 20 – 30 % e 70 – 80 %, respectivamente (MUSSATTO, 2006).

A levedura é o segundo principal subproduto da indústria cervejeira. Leveduras são organismos eucarióticos de uma das classes mais importantes dos fungos. *Saccharomyces cerevisiae*, são as leveduras mais utilizadas em fermentações alcoólicas, normalmente na forma unicelular e com 2 a 8 µm de diâmetro. No processo fermentativo, elas se reproduzem principalmente por germinação. Entre 1,5 e 3,0 kg de creme de levedura excedente (com 85-90 % de umidade) são gerados no processo por 100 L de cerveja produzida (MATHIAS et al., 2011).

Devido à grande quantidade gerada, esses subprodutos necessitam de um descarte adequado a fim de evitar problemas ambientais. O principal destino acaba sendo a alimentação animal. Entretanto, por serem produtos baratos e de fácil obtenção durante todo o ano, essas biomassas se tornam uma boa opção para a produção de produtos de maior valor agregado (MUSSATTO, 2006). Nesse sentido, diversos estudos foram realizados nas últimas décadas sobre a aplicação do processo de conversão térmica do bagaço de malte, como a pirólise, tendo em vista a obtenção de produtos como o bio-óleo, carvão (também chamado de biochar) e gases combustíveis (GONÇALVES et al., 2017).

O bio-óleo pode ser utilizado como fonte para obtenção de substâncias químicas de alta qualidade como acetato de 1-metoxi-2-propil, ácido acético, anidrido acético, furfural, tolueno, entre outros (Borel et al., 2018); assim como pode ser empregado como combustível alternativo após processos de purificação e melhoramento (GONÇALVES et al., 2017).

O biochar, resíduo sólido da pirólise, pode ser utilizado como combustível sólido na geração de energia ou ser submetido a um processo de ativação visando a obtenção do carvão ativado, um material poroso na forma de pó ou granulado, com excelentes propriedades adsorptivas, amplamente utilizados no tratamento de água, no controle de emissões de poluentes, na purificação e armazenamento de gases, nos catalisadores e suportes catalíticos (CRISPIM, 2009, MIRANDA, 2012, MAHMOOD et al., 2013, GONÇALVES et al., 2017).

Segundo Pendyal et al. (1999), o carvão ativado granulado (GAC) é considerado mais versátil e comanda uma porcentagem maior do mercado de carvão ativado. Na produção de CAG a partir de subprodutos agrícolas (bagaço de cana-de-açúcar, cascas e palha de arroz, casca de soja) é necessário um aglutinante para produzir um briquete duro e de maior densidade antes das etapas de pirólise e ativação. Dentre alguns aglutinantes estudados podemos destacar: alcatrão de hulha, melão de cana-de-açúcar, melão de beterraba, xarope de milho, entre outros (PENDYAL et al., 1999).

Até o momento, poucos estudos sobre a conversão termoquímica de bagaço de malte para a obtenção de CAG e bio-óleo foram realizados.

Nakamura, (2014) e Gonçalves et al. (2017) demonstraram que o bagaço de malte usando creme de levedura como aglutinante pode ser utilizado na produção de briquetes e posterior conversão em biochar, bio-óleo e gases combustíveis por meio do processo de pirólise. O biochar foi ativado com CO₂ produzindo carvão ativado.

Em outro estudo, Da Silva, (2016) também produziu briquetes de bagaço de malte e creme de levedura e submetem a um processo de pirólise. O biochar obtido foi ativado usando vapor de água como agente ativador.

Ambos os estudos demonstraram que esses subprodutos da indústria cervejeira podem ser usados como um precursor inovador para a produção de bio-óleo e CAG via pirólise e ativação com CO₂ ou vapor de água.

A ativação física do biochar representa o desenvolvimento da porosidade pela gaseificação dos átomos de carbono do material pirolisado (Byrne e Marsh, 1994). Dióxido de carbono (CO₂), vapor de água e oxigênio (ar) são os agentes ativadores frequentemente empregados. As características de poros do carvão ativado podem ser influenciadas pelas diferenças observadas entre CO₂ e vapor de água em relação à reatividade, dimensões da molécula e difusividade através dos microporos do carvão (SOUSA et al, 2012).

1.1. Objetivo geral

Avaliar o efeito da ativação por vapor ou dióxido de carbono na porosidade do carvão ativado produzido a partir de briquetes de bagaço de malte e levedura.

1.2. Objetivos específicos

✓ Reunir os dados experimentais da ativação do biochar por CO₂ e vapor de água obtidos por Nakamura (2014) e Da Silva (2016), respectivamente.

✓ Comparar os resultados da evolução do grau de *burn-off* para ambos os processos de ativação.

✓ Avaliar o efeito da ativação por CO₂ ou vapor de água na porosidade do CAG produzido a partir de briquetes de bagaço de malte e levedura.

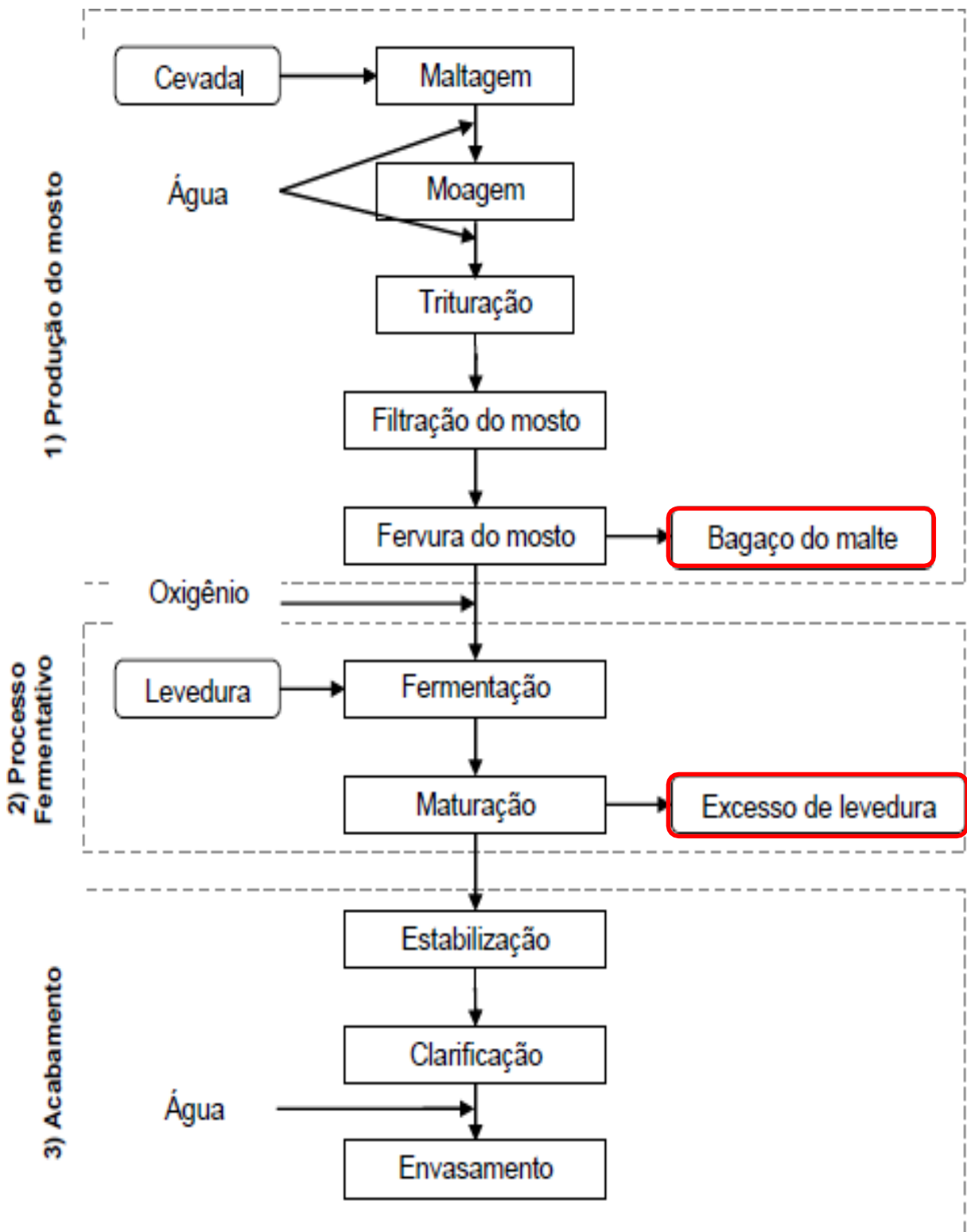
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1. O processo de produção da cerveja

O processamento industrial de cerveja pode ser dividido em operações como: moagem do malte, mosturação, filtração, fervura, clarificação, fermentação, maturação, carbonatação e envase, entre outros processos auxiliares. Nessa sequência de etapas estão envolvidas diversas reações químicas e bioquímicas, necessitando de um cuidadoso acompanhamento (MORADO, 2009). Esses processos, nessa ordem, são exemplo de uma produção de grandes indústrias, mas dependendo o tipo de cerveja, e conseqüentemente a forma de produção, haverá modificações em algumas etapas, assim como na ordem das mesmas. O processo produtivo é dinâmico e modificável, sendo que algumas etapas são optativas (MATOS, 2012).

O fluxograma com a representação esquemática dos processos de produção de cerveja e seus principais subprodutos gerados estão apresentados na Figura 1.

Figura 1 - Representação esquemática dos processos tecnológicos na produção da cerveja e dos principais subprodutos.



Fonte: Varnam e Sutherland, 1994.

2.2. Malte

O malte é a fonte primária de carboidratos, proteínas, lipídios e substâncias polifenólicas para cerveja e é obtido da germinação de cereais por malteação. A malteação é um processo de ativação do metabolismo do cereal, gerando enzimas convertendo o amido do endosperma em açúcares fermentescíveis, que são necessários para a produção da bebida, pois farão o álcool da cerveja. Essa transformação enzimática é feita por meio da embebição, germinação e posterior secagem desses grãos. Em maltarias este processo é feito sobre condições ambientais controladas a fim de se produzir as enzimas específicas utilizadas na conversão das matérias primas em mosto cervejeiro (BELETI, DUARTE, & KRHEMER, 2012).

Diversos cereais podem originar malte, dentre eles a aveia, o trigo, o milho, a cevada, entre outros. Fatores como valor econômico e poder diastásico (potencial de conversão de amido) são considerados para a escolha do grão a ser malteado (CARVALHO, 2007).

Mesmo com a possibilidade da malteação de vários cereais, a cevada é o grão mais utilizado para a produção de malte para cerveja. Isto ocorre por conta de sua produção de enzimas de forma equilibrada e pelo alto teor de proteínas que ajuda no crescimento da levedura. Além disso, a cevada possui substâncias nitrogenadas, que desenvolvem um papel importante na formação da espuma e grande eficiência da casca no processo de filtração do mosto (HOSENEY, 1994).

A eficiência da maltagem e do processamento da cerveja também dependem de algumas características composicionais. De acordo com Reinold (1997), são elas:

- Umidade: 4 a 5 %;
- Extrato: no mínimo 80 %;
- Poder diastásico: no mínimo 350 WK (Windiseh-Kolbach);
- pH: entre 5,5 e 6,0;
- Cor após a fervura 6,0 a 7,5 EBC;
- Proteína total: no máximo 11,5 %;
- Nitrogênio solúvel de 610 a 800 mg 100g^{gra}

Os maiores produtores de malte são Alemanha, Canadá, Estados Unidos, Austrália, Rússia, Espanha, Ucrânia, Reino Unido e França, responsáveis por aproximadamente 60% da produção mundial. Na América do Sul o Brasil, o Uruguai e a Argentina também produzem malte, sendo que no Brasil a principal região produtora é a Região Sul (ABRACERVA, 2018).

2.3. Levedura

O fermento é o ingrediente utilizado para realizar o processo de fermentação microbológica dos açúcares no mosto cervejeiro, produzindo álcool. Os fermentos cervejeiros comumente utilizados para a produção de cervejas são as leveduras *Saccharomyces cerevisiae* e *Saccharomyces uvarum*.

São microrganismos anaeróbios facultativos, isto é, produzem energia a partir de compostos de carbono, tanto em condições aeróbias como em condições anaeróbias. Nas condições anaeróbias, especificamente, as células da levedura consomem açúcares simples, como glicose e maltose, e produzem dióxido de carbono e álcool como principais produtos residuais. Para que a fermentação tenha sucesso, dentro de especificações técnicas, é muito importante que se misture ao mosto uma quantidade de leveduras capaz de consumir os açúcares fermentescíveis (MORADO, 2009).

Existem centenas de variedades de leveduras, mas normalmente se dividem em dois grupos: as leveduras de fermentação alta (*Saccharomyces cerevisiae*) e as leveduras de fermentação baixa (*Saccharomyces uvarum*). Essas leveduras, além do malte, lúpulo e outros ingredientes que se podem utilizar para dar determinadas propriedades à cerveja, ajudam também a definir o seu caráter e sabor, pelos produtos secundários da fermentação, que são ésteres, álcoois superiores, cetonas, fenóis e ácidos graxos. De fato, as leveduras podem apresentar aspectos florais, frutados ou minerais, indicados para diferentes estilos de cerveja (CARVALHO, 2007).

Carvalho (2007) diz também que os fermentos cervejeiros de alta fermentação trabalham em uma faixa de temperatura de 15 °C a 22 °C, com períodos de tempo entre 3 a 5 dias. Os fermentos de baixa fermentação, por sua vez, trabalham em uma faixa de temperatura de 7 °C a 15 °C e fermentando por volta de 10 dias.

2.4. Resíduos gerados no processo de produção cervejeira

Pela natureza de suas operações, centradas na fermentação e repletas de etapas de limpeza, o processo de produção cervejeira tem grande vazão de efluentes, e com valores moderados ou elevados de carga orgânica e sólidos em suspensão de (1.200 a 3.000 mg - L⁻¹ de DBO, e de 100 a 800 mg - L⁻¹ de sólidos suspensos). Desta forma, pode-se dizer que os principais pontos de atenção em relação aos impactos ambientais do setor cervejeiro são oriundos destas características. Além da geração de resíduos sólidos de etapas de filtração antes e depois da fermentação, odores da ETE, geração de efluentes dos sistemas de refrigeração, etc. (CARVALHO, 2007).

Os principais resíduos sólidos gerados são os oriundos dos grãos de malte, que são as cascas e polpa dos grãos, em suspensão ou dissolvidos no mosto. Estes são gerados principalmente nas etapas de filtragem, envase e tratamento de água e efluentes líquidos. Segundo Carvalho (2007), os principais resíduos gerados são:

- Bagaço de malte: resíduo retirado na etapa de filtração do mosto, constituído por restos de casca e polpa dos grãos;
- *Trub* grosso: resíduo gerado na etapa de *whirpool*, composto de proteínas e gordura vegetal;
- *Trub* fino: resíduo obtido na segunda filtração do mosto, composto majoritariamente de gordura vegetal;
- Leveduras: durante o processo de fermentação as leveduras se reproduzem, obtendo-se ao final do processo mais levedo do que se utilizará na próxima batelada. Após seu uso total, essa levedura é descartada como resíduo sólido;
- Terra Diatomácea: usada na filtração;
- Lodo: na Estação de Tratamento de Efluentes (ETE), geram-se quantidades consideráveis de lodo.

O bagaço de malte, o *trub* grosso e o *trub* fino possuem excelentes características nutricionais e podem ser vendidas para a produção de ração animal ou para a indústria de panificação. Sua valorização é importante, pois estes são os principais resíduos sólidos resultantes do processo da fabricação de cerveja.

Já as leveduras, a terra diatomácea e o lodo devem ser secos e descartados em aterros como material inerte (UNEP, 1996).

2.5. Pirólise

Ao contrário da combustão, a pirólise ocorre na ausência total ou parcial de oxigênio, exceto nos casos em que a combustão parcial é permitida para fornecer a energia térmica necessária para esse processo (BASU, 2010). Ademais a pirólise se destaca, quando comparada com os tipos diferenciados de processos, por gerar produtos (líquidos, sólidos e gasosos), com valores agregados que podem ser usados como fonte de combustíveis, entre outros usos (PEDROZA, 2011). O líquido é um precursor do bio-óleo, que pode ser tratado com hidrogênio para produzir "diesel verde" ou "gasolina verde" (BASU, 2010), dentre outros produtos de alto valor agregado, tais como fenóis e furfural.

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

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

Na pirólise lenta utilizam-se baixas taxas de aquecimento (menos de $2\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$), baixa temperatura (inferior a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$) e tempos de residência elevados dos produtos no processo (gás: maior do que 5s e sólida pode ser minutos, horas ou dias). Tem como objetivo maximizar o resíduo carbonáceo (sólidos) como, por exemplo, na produção clássica de carvão a partir da biomassa, devido à volatilização lenta do combustível, bem como as reações secundárias de polimerização e de coque dos produtos mais voláteis (PARADELA, 2012). Devido a isto, é composta por sistemas conhecidos como "carvoarias" ou sistemas contínuos com aquecimento lento da biomassa acima de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ na ausência de oxigênio (LAIRD et al., 2009). A pirólise lenta de madeira, com tempo de 24 horas, foi uma tecnologia muito comum nas indústrias até o início do século XX, em que eram obtidos como principais produtos o carvão, ácido acético, metanol e etanol a partir da madeira (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006).

Já a pirólise intermediária, ou convencional, é definida como a pirólise que ocorre sob taxas de aquecimento pequenas (DEMIRBAS, 2009). Esta condição permite a produção dos produtos líquidos em proporções significativas. Segundo esses autores, a temperatura utilizada durante a pirólise convencional é de até $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o tempo de residência variando de 5 a 30 minutos. A biomassa pode ser mantida em temperatura constante ou aquecida lentamente, e a retirada dos vapores pode ser feita continuamente (DEMIRBAS, 2009). A faixa de diâmetro das partículas utilizadas neste processo é de 5 a 50 mm, enquanto a taxa de aquecimento fica na faixa de $0,1$ a 1°C s^{-1} (KOUFOPANOS e LUCCHESI, 1992). Devido ao tamanho das partículas, é recomendado o uso de um reator rotativo ou de leito móvel para a pirólise convencional. Estudos realizados por Koufopanos e Lucchesi (1992) para testes de pirólise convencional de madeira a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ mostram rendimentos para a fração sólida de 22,9 %, para a fração líquida de 44,4 % e para a fração gasosa de 32,7 % (SILVA, 2012).

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

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

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

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

2.5.1 Produtos de Pirólise

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

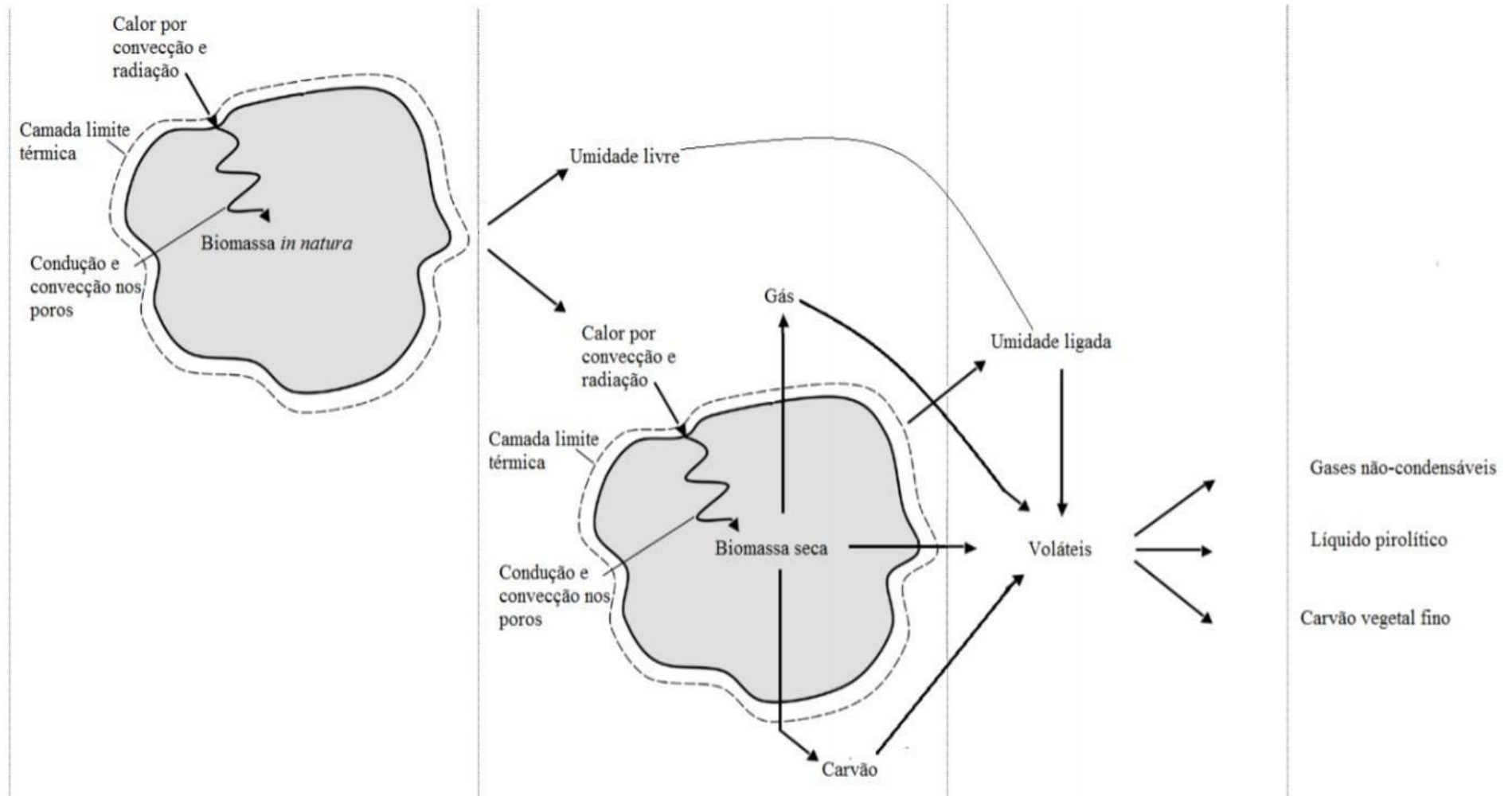
Sob perspectiva macroscópica, a decomposição térmica da biomassa ocorre em três etapas apresentadas na Figura 2 (BASU, 2010).

- Secagem: o aquecimento inicial até 100 °C provoca evaporação da umidade livre;

- Pirólise primária (200 – 600 °C): após o estágio inicial de liberação da água ligada e gases de baixo peso molecular e.g. CO e CO₂ (150 – 200 °C), as macromoléculas da biomassa se decompõem em carvão, gases condensáveis (vapores e precursores do líquido pirolítico) e gases não condensáveis;

- Pirólise secundária (300 – 900 °C): quebra secundária das moléculas dos gases condensáveis mediante reações de isomerização, condensação ou polimerização em carvão adicional e gases não condensáveis.

Figura 2 - Representação da Pirólise de uma partícula de biomassa



FONTE: BASU (2010)

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

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

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

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

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

teor de compostos não oxigenados em sua composição (BORÉL, 2018).

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

2.6. Carvão ativado

O carvão ativado é preparado a partir de um material carbonáceo poroso que apresenta uma forma microcristalina, não grafitica que sofreu um processamento para aumentar a porosidade interna. Materiais que possuem um alto teor de carbono podem ser convertidos em carvão ativado por uma ativação química ou física. Seu poder adsorvente é proveniente da alta área superficial e da presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície (RAMOS et al., 2009).

O processo de ativação ocorre após o processo de pirólise e consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando à obtenção de um material poroso e com elevada área superficial. A ativação consiste na retirada de componentes como alcatrão, creosoto e naftas, além de outros resíduos orgânicos que possam obstruir os poros (RAMOS et al., 2009).

Após a retirada desses componentes há um alargamento dos poros existentes ou formação de poros de maior tamanho devido à combustão completa de paredes existentes entre microporos adjacentes. É onde ocorre um aumento no volume de meso e microporos (CAMBUIM, 2009).

2.6.1 Ativação Física

A ativação física também chamada de gaseificação consiste na reação de gases passando por um precursor que desenvolve uma estrutura porosa, esses gases são geralmente CO₂, vapor de água ou pode ser uma combinação de ambos. Eles se comportam como agentes oxidantes moderados em faixas de temperaturas de 800-1000 °C (CAMBUIM, 2009; SCHETTINO, 2004).

A ativação física está relacionada com os átomos de carbono que são retirado

durante a ativação, então gerando um decréscimo de massa do precursor que é chamado de *burn-off*. Sendo que a perda de massa aumenta com a temperatura e tempo de ativação (SCHETTINO, 2004).

Cada agente ativante traz características específicas em um carvão ativado: o CO₂ desenvolve microporos estreitos, enquanto o vapor amplia os microporos do carvão. Em graus elevados de *burn-off*, o vapor gera carvões com maiores volumes de meso e macroporos que os por CO₂ (MOHAMED et al., 2010).

2.6.2. Ativação Química

Na ativação química o precursor é impregnado com um agente ativador, por exemplo, ácido fosfórico, cloreto zinco, ácido sulfúrico ou hidróxidos, entre outros. O que estes agentes têm em comum é a capacidade desidratante que influencia na decomposição por pirólise, inibindo a formação de betuminosos no interior dos poros. (SCHETTINO,2004).

A ativação química tem como vantagem a baixa temperatura de ativação por volta dos 600°C e alta eficiência do processo, mas tem como desvantagens o elevado custo e um processo corrosivo. (MELO, 2012).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para avaliar o efeito da ativação por vapor ou dióxido de carbono na porosidade do carvão ativado produzido a partir de briquetes de bagaço de malte e levedura, foram comparados os resultados experimentais obtidos por Nakamura (2014) e Da Silva (2016).

Ambos os trabalhos utilizaram o bagaço de malte úmido (BMS) e o creme de levedura (CL) fornecidos por uma indústria cervejeira da região oeste do Paraná - Brasil. As análises imediatas das biomassas BMS e CL estão apresentadas na Tabela 1, referente à determinação dos teores de umidade, cinzas, matérias voláteis e carbono fixo.

Tabela 1 - Análises imediatas do bagaço de malte seco (BMS) e creme de levedura (CL)

Parâmetro	Bagaço de Malte Seco %	Creme de Levedura %
Umidade	3,72	78,22
Material Volátil	73,18	19,66
Carbono Fixo	19,30	3,83
Cinzas	3,80	1,32

Fonte: Nakamura (2014) e Da Silva (2016)

Nakamura (2014) e Da Silva (2016) prepararam os briquetes de BMS e CL na proporção mássica de 1:1 e tinham formato cilíndrico com 1,5 cm de diâmetro e 1,5 cm de comprimento. A descrição detalhada da unidade experimental utilizada para a realização tanto dos experimentos de pirólise dos briquetes como os de ativação do biochar foi descrita em detalhes pelos autores.

A etapa de pirólise dos briquetes foi realizada da mesma forma por Nakamura (2014) e Da Silva (2016): cerca de 110 g de briquetes foram colocados no reator e aquecidos a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob fluxo de 150 mL min^{-1} de N_2 , até atingir $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, permanecendo por uma hora nessas condições. Os autores determinaram os rendimentos, % em massa, de biochar, líquido pirolítico e gases foram determinados conforme as equações 1, 2 e 3, respectivamente.

$$\text{Biochar (\%)} = \left(\frac{m_{\text{Biochar}}}{m_{\text{briquetes}}} \right) * 100 \quad (1)$$

$$\text{Líquido (\%)} = \left(\frac{m_{\text{Líquido}}}{m_{\text{briquetes}}} \right) * 100 \quad (2)$$

$$\text{Gases (\%)} = 100 - \text{Biochar (\%)} - \text{Líquido (\%)} \quad (3)$$

Para a ativação do biochar com CO₂, realizada por Nakamura (2014), cerca de 50 g de biochar foram transferidos para o reator e aquecidos com uma taxa de 10 °C min⁻¹, sob fluxo de 150 mL min⁻¹ de N₂, até atingir 850 °C. A partir deste momento, o fluxo de N₂ foi substituído por um fluxo de 100 mL min⁻¹ de CO₂ permanecendo por diferentes tempos de ativação (2, 4 e 6 horas). Após a ativação, retornava-se o fluxo apenas de N₂ e o reator era resfriado até uma temperatura inferior a 100 °C.

Da Silva (2016) realizou a ativação do biochar usando os mesmos procedimentos descritos por Nakamura (2014), porém alterando o agente de ativação para mistura de N₂+vapor de água. Após atingir a temperatura de 850 °C, um fluxo de 250 mL min⁻¹ de N₂ era borbulhado em água destilada a 67 °C, se saturava e arrastava para o reator aproximadamente 52 mL min⁻¹ do vapor de água (Sousa et al., 2012), permanecendo pelos tempos de ativação (2, 4 e 6 horas).

O percentual de perda de massa das amostras (*burn-off*) e rendimento em carvão ativado, foram determinados conforme as equações 4 e 5, respectivamente.

$$\text{Burn - off (\%)} = \left(\frac{m_{\text{Biochar}} - m_{\text{CA}}}{m_{\text{Biochar}}} \right) * 100 \quad (4)$$

$$\text{Carvão Ativado (\%)} = \frac{\text{Biochar (\%)} * (100 - \text{Burn-off (\%)})}{100} \quad (5)$$

As amostras de biochar bem como dos carvões ativados nos tempos de 2, 4 e 6 horas foram denominados de BC, CA2h-H₂O, CA4h-H₂O e CA6h-H₂O e CA2h-CO₂, CA4h-CO₂ e CA6h-CO₂ para as amostras ativadas com vapor de água e CO₂, respectivamente.

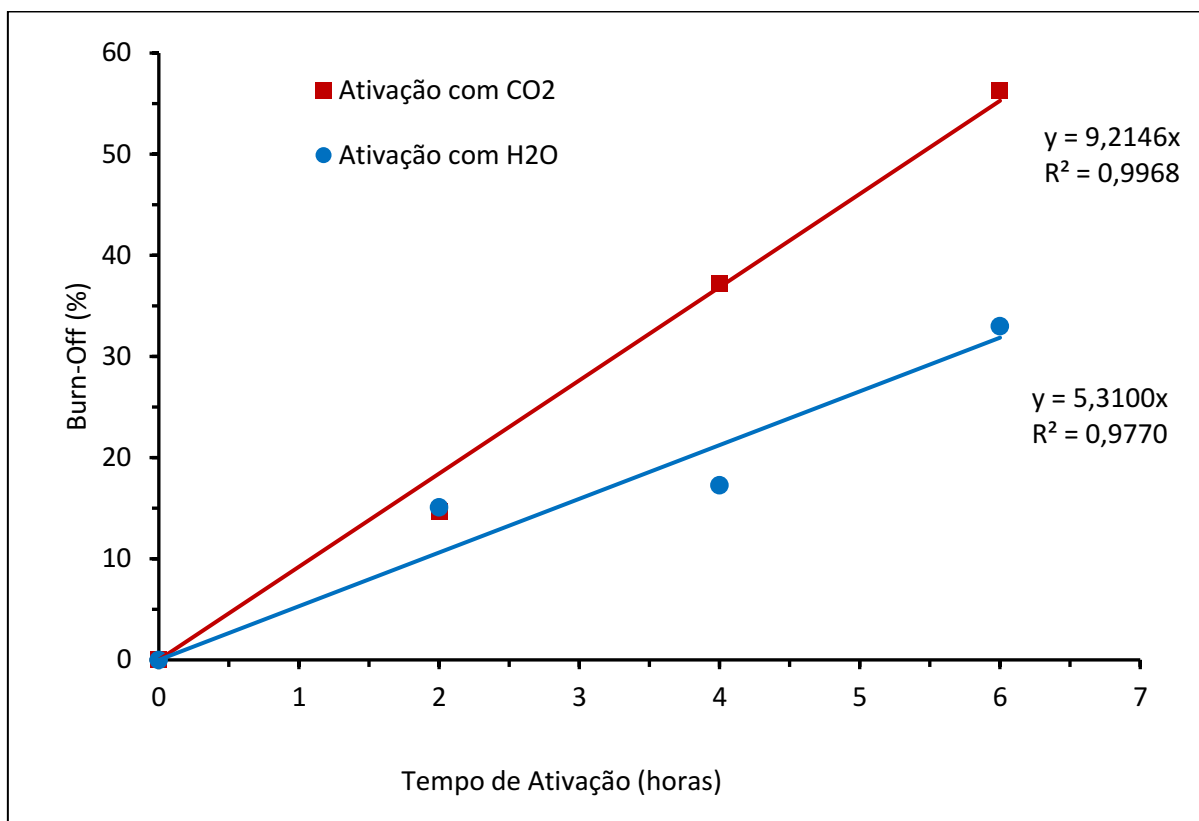
Nakamura (2014) e Da Silva (2016) realizaram a caracterização da porosidade das amostras por meio das isotermas de fisissorção de N₂ a 77 K usando um adsorvômetro (QUANTACHROME, modelo NOVA1200). As áreas superficiais específicas e a distribuição de volume de poros foram determinadas pelo método BET e BJH, respectivamente. Os autores também determinaram o número de iodo das amostras por meio do procedimento descrito pela NBR 3410. O número de iodo indica a capacidade do carvão ativado de adsorver o iodo presente em uma solução aquosa e é expresso em mg de iodo por grama de adsorvente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os ensaios de pirólise dos briquetes de BMS e CL na proporção de 1:1, realizados por Nakamura, (2014) e Da Silva, (2016), demonstraram rendimentos médios de 23,40 % de biochar, 57,08 % de líquido de pirólítico e 19,58 % de gases, respectivamente. A determinação das características físico-químicas das frações aquosa e orgânica do líquido pirólítico são apresentadas em Nakamura, (2014) e Da Silva, (2016). Neste trabalho, a ênfase maior será dada para a etapa de ativação do biochar.

Os percentuais de *burn-off* obtidos a partir da ativação do biochar com CO₂ (Nakamura 2014) e vapor de água (Da Silva, 2016) em função do tempo são apresentados na Figura 4. Pode-se observar que o *burn-off* aumenta linearmente conforme aumenta o tempo de ativação. Consequentemente, o rendimento em carvão ativado diminui ao final do processo devido à perda de massa no processo de ativação.

Figura 4 - Percentual de burn-off em função do tempo para a ativação do biochar com CO₂ (150 mL min⁻¹) e vapor de água + N₂ (52 mL de vapor min⁻¹) a 850 °C



Nakamura (2014) e Da Silva (2016)

A partir das linhas de tendência apresentadas na Figura 4, observa-se que as taxas de perda de massa foram de 9,21% e 5,31% para cada hora de ativação com CO₂ (Nakamura 2014) e vapor de água (Da Silva 2016), respectivamente.

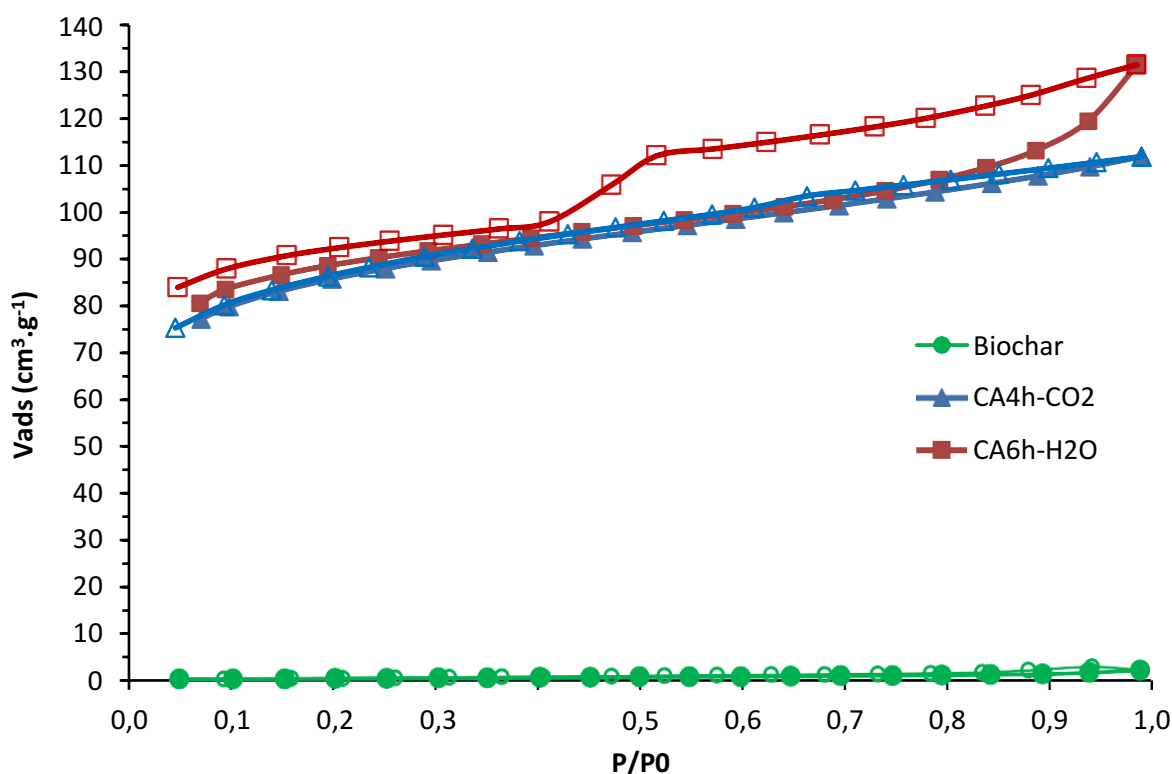
De acordo com Byrne e Marsh (1994) como a molécula de H₂O é menor que a molécula de CO₂, ela se difunde mais rapidamente nos poros do carvão tendo fácil acesso aos microporos e, conseqüentemente, é esperado que as reações com o vapor de água sejam três vezes mais rápidas que as com o CO₂.

Entretanto, esse comportamento não foi observado ao compararmos os experimentos de ativação. A diferença na taxa de perda de massa apresentada na Figura 2 pode ser atribuída à dificuldade experimental de se realizar a ativação com vapor puro. A mistura de N₂ com vapor de água usada por Da Silva (2016) propiciou uma vazão de 52 mL min⁻¹ em contraste com o uso de CO₂ puro usado por Nakamura (2014) com 150 mL min⁻¹.

Com o propósito de avaliar a influência do agente de ativação na porosidade dos carvões ativados preparados a partir de briquetes de BMS e CL (1:1), faz-se necessário comparar amostras que apresentaram valores de *burn-off* próximos. Assim, foram escolhidas a amostra ativada com CO₂ por 4 horas (Nakamura, 2014) e a ativada com vapor de água por 6 horas (Da Silva, 2016) que apresentaram *burn-off* em torno de 35 %.

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras biochar, CA6h-H₂O e CA4h-CO₂ são apresentadas na Figura 5. Pode-se observar que o biochar apresentou um baixo volume de N₂ adsorvido, indicando uma porosidade pouco desenvolvida. Este resultado era esperado, uma vez que apenas a carbonização não é suficiente para desenvolver ampla porosidade e cuja capacidade de adsorção é muito baixa para aplicações comerciais (Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006). Por outro lado, as amostras ativadas com CO₂ e vapor de água apresentaram maiores volumes de N₂ adsorvido demonstrando o desenvolvimento da porosidade.

Figura 5 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras de biochar e carvões ativados com vapor de água por 4 e 6 horas (marcadores preenchidos representam a adsorção e os não preenchidos a dessorção).

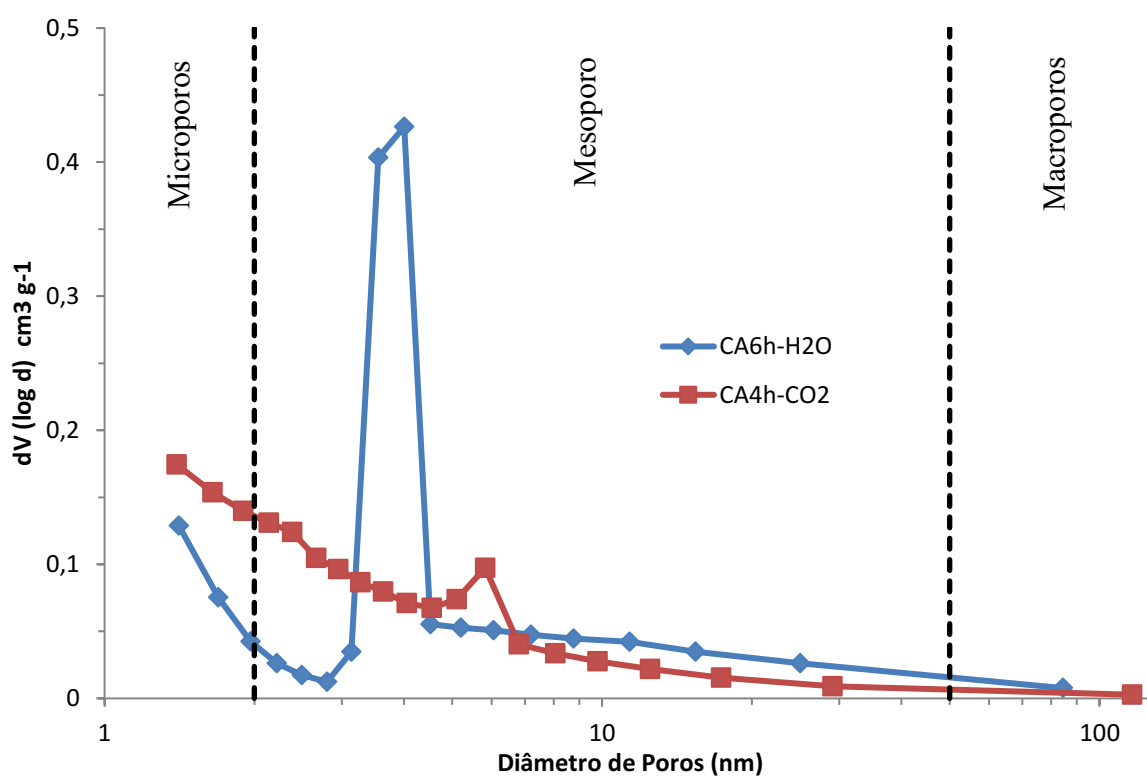


Fonte: Nakamura 2014 e Da Silva 2016

A partir do formato das isotermas para as amostras CA4h-CO₂ e CA6h-H₂O, percebe-se que os materiais se apresentam como um material microporoso com presença de mesoporos, denotada pelo pequeno ciclo de histerese. Verifica-se também que a amostra ativada com vapor apresentou maior presença de mesoporosidade, indicada pelo maior ciclo de histerese.

As distribuições de tamanho de poros das amostras CA4h-CO₂ e CA6h-H₂O são apresentadas na Figura 6. De fato, observa-se uma maior presença de mesoporos na amostra ativada com vapor do que a ativada com CO₂, indicando uma diferença na distribuição de poros causada pelo agente de ativação

Figura 6 - Distribuição de tamanho de poros das amostras CA6h-H₂O e CA4h-CO₂



Fonte: Nakamura (2014) e Da Silva (2016)

As características das amostras CA4h-CO₂ e CA6h-H₂O são apresentadas na Tabela 2. Pode-se observar que os resultados de área superficial específica e volume total de poros foram semelhantes para ambas as amostras. Este resultado era esperado, uma vez que o grau de *burn-off* das amostras selecionadas foram próximos.

Tabela 2 - Comparação entre a ativação com vapor de água e com CO₂ na produção carvões ativados preparados a partir de BMS e CL.

Características		Agente de Ativação	
		Vapor de água	CO ₂
Fluxo do agente de Ativação (mL min ⁻¹)		52	150
Burn-off (%)		33	37
Tempo de ativação (h)		6	4
Área de sup. esp. BET (m ² g ⁻¹)		290,7	293,7
Volume de Poros (cm ³ g ⁻¹)	Microporos	0,019 (17,7%)	0,033 (34,4%)
	Mesoporos	0,083 (77,8%)	0,061 (63,5%)
	Macroporos	0,005 (4,5%)	0,002 (2,1%)
	Total	0,106 (100%)	0,096 (100%)
Diâmetro médio do poro BJH (nm)		3,55	1,40
Número de Iodo (mg g ⁻¹)		448,93	397,7

Fonte: Nakamura (2014) e Da Silva (2016)

Entretanto, observa-se uma considerável diferença na distribuição de volumes de poros e, conseqüentemente, no diâmetro médio dos poros dos carvões ativados. Os resultados demonstram que a ativação com vapor de água propiciou um maior desenvolvimento de mesoporosidade do que a ativação com CO₂, resultando numa distribuição mais ampla do tamanho dos poros e um maior diâmetro médio de poro.

Durante o processo de ativação, um átomo de oxigênio do agente ativador tem que ser transferido e ligado a um átomo de carbono da superfície. O CO₂ resultante é desorvido da matriz promovendo o desenvolvimento da porosidade. As reações do vapor de água e CO₂ para remover os átomos de carbono da superfície do material são apresentadas nas equações 6 e 7, respectivamente (Byrrne e Marsh, 1994).



De acordo com Byrne e Marsh (1994), a extensão e as características da porosidade dependem do tipo de agente ativador, bem como da estrutura e tamanho de partícula inicial do carvão, temperatura da ativação, pressão parcial do gás e tempo de reação.

Segundo Pallarés *et al* (2018), ambos os agentes de ativação desenvolvem uma microporosidade durante os estágios iniciais do processo de ativação. O CO₂ continua a desenvolver microporosidade durante os estágios subsequentes. Entretanto, devido ao fato de o vapor apresentar uma reatividade mais alta a temperaturas mais altas, após o estágio inicial ele favorece o alargamento dos poros que causa uma mudança da micro para a mesoporosidade.

Portanto, os CAGs preparados com vapor de água exibiram um volume menor de microporos às custas de maiores volumes de meso e macroporos quando comparados com os ativados com CO₂. Esta característica explica a diferença de 13% observada para no número de iodo (Tabela 2) da amostra ativada com vapor de água em comparação com a ativada com CO₂, indicando um maior acesso do adsorbato à área interna do carvão ativado e, conseqüentemente maior remoção por adsorção.

Assim, tanto o CO₂ quanto o vapor de água podem ser usados como agentes de ativação na produção de CAG a partir de BMS e CL, obtendo-se materiais com características de porosidade diferentes. Pode-se optar fazer a ativação com o CO₂ ou vapor de água de acordo com as necessidades de aplicação nos processos de adsorção.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, a influência do agente de ativação (CO₂ ou vapor de água) na porosidade do carvão ativado produzido a partir de briquetes de bagaço de malte e levedura foi avaliada a partir dos estudos realizados por Nakamura (2014) e Da Silva (2016). Na primeira etapa, a pirólise dos briquetes de BMS:CL 1:1 realizada pelos autores apresentou um rendimento médio de 23,40%, 57,08%, 19,58% para o biochar, líquidos pirolíticos e gases, respectivamente. Na segunda etapa, a ativação física do biochar foi realizada usando CO₂ ou vapor de água em diferentes tempos de ativação. Observou-se um aumento linear no grau de *burn-off*, indicando o desenvolvimento da porosidade.

Ao se comparar duas amostras com o grau de *burn-off* semelhante verificou-se que as áreas superficiais específicas e os volumes totais de poros foram semelhantes. Entretanto, a ativação com vapor de água propiciou um maior desenvolvimento de mesoporosidade do que a ativação com CO₂, resultando numa distribuição mais ampla do tamanho dos poros e um maior diâmetro médio de poro.

Com este estudo, verifica-se que a ativação por CO₂ ou vapor de água propicia a obtenção de CAG, a partir de briquetes de BMS e CL, com características de porosidade diferentes. A escolha do agente de ativação pode ser definida levando em consideração as características dos CAG conforme sua aplicação nos processos de adsorção.

6. REFERÊNCIAS

- SULTAN, A. **Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa**, Lisboa, 2012. (Graduação) - Curso de Agronomia, Universidade Federal de Santa Catarina, 2009
- SULTAN, A. M. B; ALAM, M. R. **Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse**. Fuel, v.86, n. 16, p. 2514-2520, nov. 2007.
- ABRACERVA. **Associação Brasileira de Cervejas Artesanais**. Fonte: ABRACERVA: Disponível em : <https://abracerva.com.br/>. acesso em 10 de out de 2021.
- APAYADIN-VAROL E., PUTUN E., PUTUN A. E. **Slow pyrolysis of pistachio shell**. Fuel, 86, p.1892-1899, 2007.
- ARAÚJO, F., SILVA, P., & MINIM, V. **Perfil sensorial e composição físico química de cervejas provenientes de dois segmentos do mercado brasileiro**, 2012
- ASADULLAH, M; RAHMAN, M. A; ALI, M. M; RAHMAN, M. S; MOTIN, M. **Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina**. Química Nova, v.33, n.4, p. 781-786, 2010.
- PENDYAL B., JOHNS M.M., **The effect of binders and agricultural by-products on physical and chemical properties of granular activated carbons**, Bioresour. Technol. 68 (1999).
- BARROZO M.A.S. **Fluid dynamics of a sand-biomass mixture in a spouted-bed reactor for fast pyrolysis**. Chemical Engineering and Technology, 36 (12). p. 2148-215,. 2013.
- BASU P. **Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory**. BECIDAN M.; SKREIBERG., HUSTAD J. E. Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 78 (1), 207-213. 2007.
- BELETI, M. A., DUARTE, F., & KRHEMER, J. E. **A temperatura da Biomass and Bioenergy**, v.38, n.1, p. 1-27, 2012.
- BOUCHELTA C, SALAH, B M, BERTRAND, O.; BELLAT, J. P., "Preparation BRASIL. Decreto nº 2314, de 04 de setembro de 1997. **Dispõe sobre apadronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 05 set. 1997. P. 19549.
- BRIDGWATER A.V. **Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading**. Byrne e Marsh, Porosity in carbons: Characterization and Applications, Patrick, John Wiley & Sons, December, 1994.
- CAMBUIM, K. B. **Carvão de endorcapo de coco da baía ativado quimicamente com H₃PO₄ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização e aplicações**. Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza), Universidade Federal da Paraíba. 2009.
- CANTÚ, M. **Characterization of pyrolysis products obtained during the preparation of bio- oil and activated carbon**. HERNÁNDEZ-MONTOYA, V. Lignocellulosic precursors used in the synthesis of activated carbon-characterization techniques and applications in the wastewater

treatment. Croatia, 2013

CARVALHO, L. G Dossiê Técnico. **Produção de cerveja**. Rio de Janeiro: Rede de Tecnologia do Rio de Janeiro. Trabalho de Diplomação em Engenharia Química UFRGS. challenges of biomass pyrolysis for biofuels. *Energy & Environmental Science*. v. 5.2012. p. 7797–7809, 2013.

CRISPIM, S. L. **Remoção de cálcio (II) em solução aquosa por meio de carvão ativado submetido a tratamentos superficiais**. Tese (Doutorado) – UFPB, 2009.

DEMIRBAS A. Biorefineries: **Current activities and future developments; Energy Conversion and Management**, v.56, n.11, p. 2782-2801, desenvolvimento da atividade das enzimas (1-3, 1-4) – β -glucanases e degradação de β -glucanos durante a malteação. Em M. A. BELETI, F. DUARTE, & J. E. KRHEMER, *Ciência Rural* (pp. v. 42, n. 3, p. 467-473) dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto. *Revista Química Nova*, Vol. 30, No. 4, 873-878, 2007.

ARAÚJO F., SILVA P., **Ciência e Tecnologia de alimentos** (pp. v.23, n.2,p.121-128), 2011.

GONÇALVES et al., **Utilization of brewery residues to produce granular activated carbon and bio-oil**, *Journal of Cleaner Production* Volume 168, 1 December, Pages 908-916, 2017

GONÇALVES, G.C., FRANZ, R., NAKAMURA, P.K, VEIT, M.T., DA SILVA. **Estudo da pirólise do bagaço de malte para a obtenção de bio-óleo e carvão**. COBEQ (Congresso Brasileiro de Engenharia Química), 2014. grain: generation, characteristics and potential applications. *Journal of Cereal Science*, v. 43, n. 1, p.1-14, jan. 2006.

GUEDES C.L.B., ADÃO D.C., QUESSADA T.P., BORSATO D., GALÃO O.F. HOSENEY, R. C. (1994). **Principles of Cereal Chemistry and Technology**. St. HUANG X., CAO J., SHI P., ZHAO X., FENG X. Influences of pyrolysis conditions in the production and chemical composition of the bio-oils from fast pyrolysis of sewage sludge, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 110, p. 353–362, 2014.

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

INGLEZAKIS, V. J.; POUPOULOS, S. G. **Adsorption, ion Exchange and catalysis: Design of operations and environmental applications**. Elsevier, 2006.

BREWER J.G. Saccharomyces east biomass: **characteristic and potential applications**. *Trends in Food Science & Technology*, v.21, n.2, p. 77-84, fev. 2010.

PALLARÉS, C.; CENCERRADO, A.; **Inmaculada Arauzo Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam**. *Biomass and Bioenergy* 115, p. 64–73, 2010.

KHEZAMI, L.; OULDRIS, A.; CAPART, R. **Activated carbon from thermo- compressed wood and other ligno cellulosic precursors**, *Bio Result.*, Vol. 2, No. 2, 2007.

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

BOREL, L.D.M.S., LIRA, T.S., RIBEIRO J.A., **Pyrolysis of brewer's spent grain: Kinetic study and products identification**, *Ind. Crop. Prod.* 121, p. 388–395, 2015

LAFITP. A.; GUAN, B.T.H.; YAP, T.Y.H. **Physical preparation of active carbon from sugarcane bagasse and corn husk and its physical and chemical characteristics.** Journal Int. J. Engg. Res. & Sci. & Tech. Vol. 2, No. 3, August 2013

LAIRD D. A., BROWN R. C., AMONETTE J. E., LEHMANN J. **Review of the LI C.-Z. Effects of particle size on the fast pyrolysis of oil mallee woody biomass,** Fuel, 88, p.1810–1817, 2009.

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

THOMMES M., CYCHOSZ K.A., **Ads Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)** option 20, 233 (2014).

MAHMOOD, A. S. N.; BRAMMER J. G.; HORNUNG, A.; STEELE, A.; MARTINS, A. DINIZ, J. ; STAHL. J. A.; CARDOSO. A. L. ; **Caracterização de resíduos cervejeiros.** Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014.

MATOS, R. A. **Cerveja: Panorama do mercado, produção artesanal, e avaliação de aceitação e preferência.** Florianópolis, 2009.

MELO, S. S. **Produção de carvão ativado a partir da biomassa residual da castanha do Brasil (Bertholletia excelsa L.) para a adsorção de Cobre(II).** Tese (Mestrado – Programa de Pós-Graduação Engenharia Química Universidade Federal, 2007 p. 153 – 185.

METTLER, M.S.; VLACHOS, D.G.; DAUENHAUER, P.J. MIRANDA, R.; SOSA, C.; BUSTOS, D.; CARRILO, E.; MOHAMED, A. R.; MOHAMMADI, M.; DARZI, G. N. **Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review.** Renewable and Sustainable Energy Review, v. 14, n. 6, p. 1591-1599, aug. 2010.

MUSSATO, S. I.; ROBERTO, I. C. **Acid hydrolysis and fermentation of brewer spent grain to produce xylitol.** Journal of the Science of Food and Agriculture, V. 85, P.2543-2460, 2005.

MUSSATTO, S. I. **Aproveitamento integral de subproduto da indústria cervejeira em processos químicos e biotecnológicos.** Tese (Doutorado-Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial. Área de Concentração: Conversão de Biomassa) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2007.

MUSSATTO, S. DRAGONE, G.; ROBERTO, C. **Brewers spent OLAJIRE, The brewing industry and environmental challenges.** Olivier, F.; Reinoso, F. R.; Kenneth S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem. 2015; 87(9-10): 1051–1069

ONOREVOLI, B. **Estudo do Crambe Abyssinica como fonte de matérias primas oleaginosas: óleo vegetal, ésteres metílicos e bio-óleo.** Dissertação (Mestrado OZÇIMEN, D. An approach to the characterization of biochar and bio-oil. LOHANI, S. P. Renewable Energy for Sustainable Future. CreateSpace Independent Publishing Platform, 2013.

PARADELA F. M. R. **Estudo da pirólise de misturas de resíduos de plásticos, pneus e biomassa.** Tese (Doutorado em Engenharia Química e Bioquímica) Paul, Minnesota: American

Association of Cereal chemists, Inc. v. 2, 2012

PEDROZA M. M. **Bio-óleo e biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo**. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

PINTO, L. C.; LOPES, M. V.; CARVALHO F. ; C. D.; ALVES, L, POULSTON, S. **The intermediate pyrolysis and catalytic steam reforming of brewers spent grain**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v.103, p.328-342, 2013. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. Revista Química Nova, Vol. 32, No. 5, 1139-1143, 2009.

RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C.; RESENDE, E. C.; GONÇALVES, M. REINOLD, M. R. **Manual prático de cervejaria**, 1. Ed. São Paulo: ADEN Editora e Comunicações LTDA, 1997, p. 249.

Revista CITINO. Vol. 1, No. 1, Outubro-Dezembro de 2011. ROCHA, J. D.; PÉREZ, J. M. M; CORTEZ, L. A. B. **Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa**. Curso "Energia na Indústria de Açúcar e Alcool", UNIFEI, Itajubá, 12-16 de Julho 2004.

SAMANIEGO, S. M. R. **Uso de biocombustível da pirólise rápida da palha de cana em um motor de ciclo Otto**. Dissertação (Mestrado – Comissão de Pós Graduação em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas. 2007.

SÁNCHEZ , C. G. **Tecnologia da gaseificação. Faculdade de Engenharia Mecânica- Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos**. UNICAMP, 2005.

SANTOS K. G., CAMPOS A. V. P., FERREIRA L. V., SANTANA R. C., SANTOS, M. S. dos; RIBEIRO, F. de M. **Cervejas e Refrigerantes**. São Paulo: CETESB, 2005.

Santos, S. d. (2003). Os primórdios da cerveja no Brasil. Fonte: Ateliê Editorial: <https://books.google.com.br/books?hl=ptBR&lr=&id=A1AAcd2nGYC&oi=fnd&pg=PA9&dq=cerveja+historia&ots=PpYxOdRifm&sig=vwlNuZoE>. Acesso em: 10 dez. 2021

SANTOS, V. C. (2014). **Uma análise empírica sobre as preferências do consumidor brasileiro de cervejas artesanais**. Rio de Janeiro: Fundação Getúlio SANTOS. K.G. Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro: fluidodinâmica e cinética do processo. Tese (Doutorado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

SCHETTINO, M. A. J. **Ativação Química do Carvão de Casca de Arroz Utilizando NaOH**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas) - Universidade Federal do Espírito Santo, 2004.

SHEN J., WANG X. S., PEREZ M., MOURANT D., RHODES M.J., SHEN, D.; JIN, W.; HU, J.; XIAO, R.; LUO, K. **An overview on fast pyrolysis of the main constituents in lignocellulosic biomass to valued-added chemicals: structures, pathways and interactions**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 51, 761-774. 2015.

SILVA, J.P. da. **Caracterização da casca de café (coffea arábica, L) in natura, e de seus Produtos Obtidos pelo Processo de Pirólise em Reator Mecanicamente**. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2012.

SOUZA, C. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. **Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio**. Química Nova, p. 226-228, 2005.

STECKELBERG, C. **Caracterização de leveduras de processos de fermentação alcoólica utilizando atributos de composição celular e características cinéticas**. Tese (Doutorado – Faculdade de Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP. 2001.

STOLZ, A. S. **Caracterização dos produtos da pirólise controlada de madeira Acaciamearnsii de wild** – acácia negra. Dissertação (Mestrado em Qualidade Ambiental) – Feevale, Novo Hamburgo-RS, 2010.

SUN, K.; JIANG, J. C., “**Preparation and characterization of activated carbon from rubber seed shell by physical activation with steam**”, Biomass Bioenerg, Vol.34, No 4. 2010.

UNEP. (1996). **Environmental management in the brewing industry**. Em U. N. **ENVIRONMENT**. Paris: UNEP Technical Report Series nº33, UNEP.

UNICAMP. **Tecnologia da gaseificação**. Departamento de Engenharia Térmica e Fluidos, Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas, 2005.

BENEVIDES, C. M. J. **Determinação do valor nutritivo de derivados de levedura de cervejaria (Saccharomyces spp.)**. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, v. 15, n. 1, p. 7-17, 2013

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

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