

# **VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS DE CAFÉ E ALGODÃO PARA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO E BIOCHAR.**

**AUTORA:** CARMEM TATIANE PRIMAZ

**ORIENTADORAS:** Dra.Amparo Ribes Greus  
Dra.Rosângela Assis Jacques

VALÈNCIA, JULHO DE 2018

## DEDICATÓRIA

*Aos meus amados pais **Armelindo Primaz** e **Ieda Janete Primaz** pelo amor incondicional, paciência, compreensão e apoio durante toda esta jornada, que mesmo de longe nunca deixaram de se fazer presentes.*

*Ao meu marido **Raoni Spyker Monteiro** pelo amor, carinho, companheirismo e infinitos conselhos, que foram essenciais e me ajudaram sempre a seguir em frente nos momentos mais difíceis.*

## **DECLARAÇÃO DE AUTORIA E ORIENTAÇÃO**

A presente tese de doutorado foi realizada pela autora, exceto pelas colaborações às quais foram devidamente citadas nos agradecimentos e no corpo do texto. Este trabalho é totalmente original e não foi apresentado previamente para obtenção de nenhum tipo de grau.

Este trabalho foi realizado no período entre março de 2014 até maio de 2018, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob a orientação da Professora Doutora Rosângela Assis Jacques, e no Instituto de Tecnología de Materiais da Universidade Politècnica de València, em València na Espanha, sob a orientação da Professora Doutora Amparo Ribes Greus.

A presente tese de doutorado foi depositada na Universidade Politècnica de València, com menção de cotutela para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Produção Industrial no Instituto de Tecnología de Materiais, e na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, com menção de cotutela, para a obtenção do título de Doutor em Ciências dos Materiais.

**Carmem Tatiane Primaz**

**Julho, 2018**

## AGRADECIMENTOS

Chegado este momento, gostaria de agradecer à todas aquelas pessoas que me ajudaram tornar possível esta realização, cheia de aprendizagem profissional e pessoal.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer às professoras que me orientaram durante esta jornada:

Mí especial agradecimiento a la Profesora Amparo Ribes Greus, de la Universitat Politècnica de València. Gracias por todo cariño, por acogerme, depositar su confianza en mí, ayudarme y darme la oportunidad de hacer parte de mí doctorado en sú grupo de investigación, el cual es más que un grupo de investigación es una gran familia de la cual tuve el placer de sentirme parte.

À professora Elina Bastos Caramão pela orientação, ensinamentos, pela confiança e pelo seu apoio. Gostaria de agradecer por tudo, durante todos esses anos.

À professora Rosângela Assis Jacques pela orientação, confiança, apoio principalmente no final desta caminhada que foram os momentos mais difíceis, porém de maior crescimento.

Mí sinceros agradecimientos a las profesoras Carmen Molíns y Pilar Campins de la Universitat de València, que me acogerán en su grupo de investigación, me ayudaran en todos los sentidos y apoyaran para que fuera posible que yo alcanzara mis objetivos.

Muchas Gracias a mís colegas del DREMAP, Roberto Teruel, Oscar Gil Castell, Jose Badia Valiente, Carlos González Guisasola, Soraya C. Sánchez Ballester. Gracias por el enorme cariño y por acogerme tan bien pués en todos momentos siempre tuvieron buena voluntad y estaban disupuestos a ayudarme en las dificultades que yo encontraba y también por los momentos alegres que compartimos. Mis gracias también a Janise Pedroso Colembergue, por su amistad, cariño y los buenos momentos en que compartimos el mate.

Aos meus colegas do LAAO, principalmente à Débora Tomasini, Bruna Onorevoli, Eliane Lazzari e Tiago Schena, não somente pela ajuda durante esse período, como também, muitas vezes, pelas palavras de apoio, bons momentos e pela amizade.

Também agradeço a Professora Cláudia Zini pelos ensinamentos e atenção.

Ao Professor Edilson Benvenuti à atenção e ajuda prestada com algumas análises.

Aos professores membros da Banca de Avaliação e Avaliadores Externos deste trabalho por aceitar o convite e por suas valiosas contribuições.

À CAPES e ao Programa EBW + Erasmus Mundus, pelo auxílio financeiro.

Enfim, à todos que de alguma forma contribuíram nesse período, meus sinceros agradecimentos.

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA DESTE TRABALHO

### Publicações em revistas nacionais e internacionais:

Primaz, C.T., Schena, T., Lazzari, E., Caramão, E. B., Jacques, R. A., Influence of the temperature in the yield and composition of the bio-oil from the pyrolysis of spent coffee grounds: Characterization by Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography. *Fuel*, **2018**, 232, 572-580.

Lazzari, E., Schena, T., Alexandre, M., C., Primaz, C., T., Silva, A., N., S., Ferrão, M., F., Bjerck, T., Caramão, E., B., Classification of biomass through their pyrolytic bio-oil composition using FTIR and PCA analysis. *Industrial Crops and Products*, **2018**, 111, 856-864.

Lazzari, E., Schena, T., Primaz, C.T., Maciel, G., P., S., Machado, M., E., Cardoso, C., A., L., Caramão, E. B., Jacques, R. A., Production and chromatographic characterization of bio-oil from the pyrolysis of mango seed waste. *Industrial Crops and Products*, **2016**, 83, 529–536.

Bispo, M., D., Barros, J., A., S., Tomasini, D., Primaz, C., T., Campos, M., C., V., Caramão, E., B., Dariva, C., Krause, L., C., Pyrolysis of Agroindustrial Residues of Coffee, Sugarcane Straw and Coconut-Fibers in a Semi-pilot Plant for Production of Bio-oils: Gas Chromatographic Characterization. *Journal of Earth Science and Engineering*, **2016**, 6. 235-244.

### Trabalhos apresentados em congressos internacionais:

Primaz, C., T., Valorización energética y material de residuos agroindustriales. Em: *I Jornada de Investigación Universitaria sobre Cambio Climático*, **2017**, València, Espanha. Apresentação oral.

Scapin, E., Lazzari, E., Polidoro, A., S., Primaz, C., T., Schien, M., Sanches Filho, P., J., Caramão, E., B., Jacques, R. A., Chromatographic characterization of bio-oil from pyrolysis of rice husk. Em: XVI Latin-American Congress on Chromatography (XVI COLACRO) & 9th National Meeting on Chromatography (9ENC), **2016**, Lisboa, Portugal. Apresentação de pôster e publicação em Livro de Resumo.

Primaz, C., T., Schena, T., Caramão, E. B., Jacques, R. A., Pressurized solvent fractionation of bio-oil from spent coffee grounds: characterization of compounds by GCxGC/TOFMS. Em: *2nd International Congress and Expo on Biofuels & Bioenergy*, **2016**, São Paulo, Brasil. Apresentação de pôster e publicação em Livro de Resumo.

Primaz, C., T., Lazzari, E., Schena, T., Bispo, M., D., Machado, M., E., Tomasini, D., Krause, L., C., Caramão, E., B., Zini, C., Jacques, R. A., Pyrolysis of Coconut Shell Fiber: Characterization of bio-oil before and after alkaline extraction. Em: 39th International Symposium on Capillary Chromatography & 12th GCxGC Symposium, **2015**, Fort Worth, Texas, USA.

Primaz, C., T., Lazzari, E., Schena, T., Caramão, E. B., Melecchi., M., I., S., Rodrigues, M., R., Pressure fractionation of bio-oil from spent coffee grounds and analysis by GC/qMS. Em: *30th International Symposium on Chromatography (ISC)*, **2014**, Salzburg, Austria. Apresentação de pôster e publicação em Livro de Resumo.

Lazzari, E., Primaz, C., T., Schena, T., Cardoso, C., A., L., Caramão, E. B., GCxGC-TOFMS in the characterization of bio oil from pyrolysis of agroindustrial residues: (1.Mango). Em: *38th International Symposium on Capillary Chromatography & 11th GCxGC Symposium*, **2014**, Riva del Garda, Itália. Apresentação de pôster e publicação em Livro de Resumo.

Primaz, C., T., Lazzari, E., Schena, T., Bispo, M., D., Campos, M., C., V., Caramão, E., B., Dariva, C., Krause, L., C., GCxGC-TOFMS in the characterization of bio-oil from pyrolysis of agroindustrial residues: (4) Coffee Ground Em: *38th International Symposium on Capillary Chromatography & 11th GCxGC Symposium, 2014*, Riva del Garda, Itália. Apresentação de pôster e publicação em Livro de Resumo

Schena, T., Primaz, C., T., Lazzari, E., Bispo, M., D., Caramão, E., B., Jacques, R. A., Krause, L., GCxGC-TOFMS in the characterization of bio-oil from pyrolysis of agroindustrial residues: (3) Coconut Fibers: Influence of triglycerides on the composition of bio-oil. Em: *38th International Symposium on Capillary Chromatography & 11th GCxGC Symposium, 2014*, Riva del Garda, Itália. Apresentação de pôster e publicação em Livro de Resumo.

Primaz, C., T., Machado, M., E., Caramão, E. B., Veses, R., C., Melecchi., M., I., S., SPME/GCxGC/TOFMS Study of bio-oil produced by the pyrolysis of residual coffee powder. Em: *36th International Symposium on Capillary Chromatography & 9th GCxGC Symposium, 2012*, Riva del Garda, Itália. Apresentação de pôster e publicação em Livro de Resumo.



## RESUMO

É essencial hoje em dia e especialmente para um futuro próximo atender a demanda de energia e oferecer uma alternativa de fontes renováveis que não prejudiquem o meio ambiente. Os resíduos agroindustriais são materiais amplamente disponíveis e apresentam potencial para serem aplicados como fonte de energia em diferentes processos industriais, reduzindo significativamente os custos associados aos mesmos. A borra residual do café e a semente de algodão são resíduos com alto conteúdo lignocelulósico, o que os torna atrativos para aplicação em tecnologias termoquímicas como a pirólise, que consiste na conversão de biomassa em energia e produtos químicos de valor agregado. Neste trabalho foi realizado o estudo da pirólise da borra residual do café e semente de algodão. Estas biomassas foram submetidas à pirólise em leito fixo com fluxo de nitrogênio, gerando bio-óleo, gases e biochar. Os principais produtos (bio-óleo e biochar) foram detalhadamente estudados. Nos bio-óleos, através da análise por cromatografia gasosa bidimensional, foram encontrados compostos de grande importância para a indústria química, alimentícia, farmacêutica, para biocombustíveis e alternativas de derivados do petróleo, como exemplo, ácidos graxos e hidrocarbonetos identificados no bio-óleo da borra residual do café, e um grande teor de compostos fenólicos e nitrogenados, para o bio-óleo da semente de algodão. As biomassas e os biochars foram caracterizados por diversas técnicas (análise elementar, poder calorífico, teor de cinzas, SEM, FT-IR, etc). Os biochars foram modificados por dois distintos processos de ativação química e testados para uso como adsorvente na remoção do corante catiónico azul de metileno em solução aquosa. Os resultados para os testes de adsorção mostraram-se muito promissores. A capacidade dos biochars ativados, na adsorção do corante ficaram muito próximas de resultados obtidos para o carvão ativado comercial. Os biochars também demonstraram boas características, como o alto poder calorífico, que sugerem sua aplicação como substituintes de combustíveis fósseis sólidos. Os produtos da pirólise, bio-óleo e o biochar, de ambas as biomassas, apresentaram resultados que promovem a valorização destes resíduos tanto em aspectos energéticos, como também de inovação de materiais, contribuindo para redução de resíduos e aportando soluções para o cuidado do meio ambiente.

## RESUMEN

Es esencial hoy en día y especialmente para un futuro próximo atender la demanda de energía y ofrecer una alternativa de fuentes renovables que no dañen el medio ambiente. Los residuos agroindustriales están ampliamente disponibles, por lo que su utilización en procesos de producción puede reducir significativamente los costes. El residuo de café y la semilla de algodón son residuos con alto contenido lignocelulósico, lo que los torna atractivos para aplicación en tecnologías de degradación termoquímicas como la pirólisis. La pirólisis consiste en la conversión de biomasa en energía y productos químicos de valor añadido. En esta tesis se realizó el estudio de la pirólisis del residuo de café y semilla de algodón. Estas biomásas fueron sometidas a la pirólisis en lecho fijo con flujo continuo de nitrógeno, generando bio-óleo, gases y biochar. Los principales productos (bio-óleo y biochar) también se han estudiado. En los bio-oleos, a través del análisis por cromatografía gaseosa bidimensional, se encontraron compuestos de gran importancia para la industria química, alimenticia, farmacéutica, para biocombustibles y alternativas de derivados del petróleo, por ejemplo, ácidos grasos e hidrocarburos identificados en el bio-oleo de la biomasa del residuo del café, y un gran contenido de compuestos fenólicos y nitrogenados, para el bio-oleo de la semilla de algodón. Las biomásas y los biochars se caracterizaron por diversas técnicas (análisis elemental, poder calorífico, contenido de cenizas, TGA SEM, FT-IR, etc.). Los biochars fueron modificados por dos distintos procesos de activación química y probados para su aplicación como adsorbente en la remoción del colorante catiónico azul de metileno en solución acuosa. La capacidad de retención del colorante para los biochars activados químicamente (de las dos biomásas), quedarán muy cerca de los resultados obtenidos para el carbón activado comercial. Los biochars también demostraron tener buenas características, como el alto poder calorífico, que sugieren su aplicación como sustituyentes de combustibles fósiles sólidos. Los productos de la pirólisis, bio-óleo y el biochar, de ambas biomásas, presentaron resultados que promueven la valorización de estos residuos tanto en aspectos energéticos, como también de innovación de materiales, contribuido a la reducción de residuos y aportando soluciones para el cuidado del medio ambiente.

## **ABSCTRACT**

It's essential nowadays and especially for the near future to meet the energy demand and offer an alternative of renewable sources that don't injury the environment. Agroindustrial waste is widely available and low cost, so its use in production processes can significantly reduce costs. The spent coffee grounds and cottonseed are residues with high lignocellulosic content, which makes them attractive for application in thermochemical technologies such as pyrolysis, which consists of the conversion of biomass into energy and value-added chemical products. In this work the pyrolysis of spent coffee grounds and cottonseed was carried out. These biomasses were submitted to pyrolysis in fixed bed with nitrogen flow, generating bio-oil, gases and biochar. The main products (bio-oil and biochar) were studied in detail. In both bio-oils, through the analysis by two-dimensional gas chromatography, compounds of great importance were found for the chemical, food, pharmaceutical, biofuels and petroleum products alternatives, for example, fatty acids and hydrocarbons identified in the bio-oil of spent coffee grounds, and a high content of phenolic and nitrogen compounds, for the cottonseed bio-oil. Biomasses and biochars were characterized by several techniques (elemental analysis, calorific value, ash content, SEM, FT-IR, etc.). The biochars were modified by two distinct chemical activation processes and tested for use as an adsorbent in the removal of the methylene blue cationic dye in aqueous solution. The results for the adsorption tests were very promising. The ability of the activated biochars in the adsorption of the dye was very close to the results obtained for commercial activated charcoal. Biochars have also demonstrated good characteristics, such as high calorific power, which suggest their application as substituents for solid fossil fuels. The products of the pyrolysis, bio-oil and biochar of both biomass presented results that promote the recovery of these residues both in energy aspects as well as in materials innovation, contributed to waste reduction and providing solutions for the care of the environment.

## RESUM

Avui dia en dia i, especialment de cara a un futur pròxim, és essencial atendre la demanda d'energia a través de noves alternatives basades en fonts renovables que no perjudiquen el medi ambient. En aquest sentit, els residus agroindustrials són materials àmpliament disponibles i la seua utilització en la producció d'energia podria reduir significativament els costos associats a aquest procés. El residu de cafè i la llavor de cotó són materials amb alt contingut lignocel·lulòsic, fet que els torna atractius per a la seua aplicació en tecnologies de degradació termoquímiques com la piròlisi. La piròlisi consisteix en la conversió de biomassa en energia i productes químics de valor afegit. En aquesta tesi es va realitzar l'estudi de la piròlisi del residu de cafè i de la llavor de cotó, els quals van ser sotmeses a la piròlisi en llit fix amb flux continu de nitrogen, generant bio-oli, gasos i *biochar*. Així mateix, s'han estudiat i caracteritzat els principals productes obtinguts (bio-oli i *biochar*). A través de l'anàlisi mitjançant cromatografia gasosa bidimensional dels bio-olis, es van trobar compostos de gran importància per a la indústria química, alimentària i farmacèutica, així com per a biocombustibles i alternatives de derivats del petroli. Concretament, es va identificar una gran quantitat d'àcids grassos i hidrocarburs en el bio-oli de la biomassa del residu del cafè, i un gran contingut de compostos fenòlics i nitrogenats al bio-oli de la llavor de cotó. Les biomasses i els biochars es van caracteritzar a través de diverses tècniques (anàlisi elemental, poder calorífic, contingut de cendres, TGA, SEM, FT-IR, etc.). Una vegada caracteritzats, els *biochars* van ser modificats a través de dos processos diferents d'activació química i provats per a la seua aplicació com adsorbents en l'eliminació del colorant catiónic blau de metilè en solució aquosa. La capacitat de retenció del colorant trobada per als *biochars* químicament activats (de les dues biomasses) foren comparables amb resultats obtinguts amb carbó activat comercial. Els *biochars* també mostraren altres característiques interessants, com un alt poder calorífic, fet que obri la possibilitat d'aplicació com a substituents de combustibles fòssils sòlids. En definitiva, els productes de la piròlisi d'ambdues biomasses, el bio-oli i el *biochar*, van presentar resultats prometedors pel que fa a la seua valorització energètica, com també d'innovació de materials, contribuint a la reducció de residus i aportant potencials solucions per a la reducció de la contaminació del medi ambient.

## SUMÁRIO

	Pag.
<b>DECLARAÇÃO DE AUTORIA</b>	<b>i</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b>	<b>ii</b>
<b>PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA</b>	<b>iv</b>
<b>RESUMO</b>	<b>vii</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>viii</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>ix</b>
<b>RESUM</b>	<b>x</b>
<b>SUMÁRIO</b>	<b>xi</b>
<b>LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS</b>	<b>xvi</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>xviii</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>xxiii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>2</b>
1.1. 1.1. Objetivo Geral	5
1.2. 1.2. Objetivos Específicos	5
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>8</b>
2.1. Energia e Biomassa	8
2.2. Biomassa lignocelulósica	10
2.2.1. Celulose	12
2.2.2. Hemicelulose	13
2.2.3. Lignina	14
2.3. Resíduos agroindustriais	15
2.3.1. Borra residual do café	15
2.3.2. Semente de algodão	17
2.4. Pirólise	18
2.4.1. Bio-óleo	20
2.4.2. Biochar	24
	xi

2.4.3.	Biochar ativado	26
2.4.3.1	Propriedades texturais do biochar ativado	27
2.4.3.2.	Ativação do biochar	28
2.5.	Adsorção	32
2.5.1.	Isotermas de adsorção	34
2.5.1.1.	Isoterma de Langmuir	37
2.5.1.2.	Isoterma de Freundlich	38
2.5.1.3.	Isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET)	40
2.6.	Contaminantes orgânicos em de águas residuais de efluentes industriais Azul de metileno	42
2.7.	Técnicas de caracterização das biomassas	44
2.7.1.	Análise Imediata	44
2.7.1.1	Determinação da umidade	44
2.7.1.2.	Determinação do teor de cinzas	45
2.7.1.3.	Determinação do teor de voláteis	46
2.7.2	Análise elementar e Cálculo do Poder Calorífico Superior e Inferior.	46
2.7.2.1.	Poder calorífico	47
2.7.3.	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) com modo ATR	48
2.7.4.	Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	49
2.7.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	51
2.7.6.	Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)	52
2.7.7.	pH no Ponto de Carga Zero (pH <sub>PCZ</sub> )	54
2.7.8.	Análises Térmicas - TGA	55
2.7.8.1.	Fundamentos da Termogravimetria	55
2.7.8.2.	Análise dos resultados experimentais da TGA	56
2.8.	Técnicas de análise do bio-óleo	59
2.8.1.	Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente (GC×CG)	59

2.8.2.	Índices de Retenção	63
<b>3.</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>65</b>
3.1.	Materiais	65
3.2.	Prensagem da semente de algodão	66
3.3.	Processo de obtenção de bio-óleo e biochar: Pirólise rápida.	67
3.4.	Caracterização da biomassa e produtos do processo de pirólise.	69
3.4.1.	Análise Imediata	69
3.4.1.1.	Determinação do teor de umidade	69
3.4.1.2.	Determinação de cinzas	70
3.4.1.3.	Determinação de voláteis	71
3.4.2.	Análise Elementar	71
3.4.3.	Determinação do Poder Calorífico Superior (PCS) e Inferior (PCI)	72
3.4.4.	Análise Termogravimétrica (TGA)	72
3.4.5.	Análise por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR)	73
3.4.6.	Determinação do pH no Ponto de Carga Zero (PH <sub>PZC</sub> )	73
3.4.7.	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectrometria de dispersão de Raios X (EDS).	73
3.5.	Ativação Química do Biochar	74
3.5.1.	Ativação do Biochar com solução alcalina de Hidróxido de Sódio (NaOH)	74
3.5.2.	Ativação do biochar em atmosfera inerte com Carbonato de Potássio (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	74
3.6.	Obtenção das Isotermas de adsorção de N <sub>2</sub> - BET	76
3.6.1.	Isotermas de adsorção empregando o corante catiônico azul de metileno	76
3.7.	Caracterização do bio-óleo obtido da pirólise da borra residual do café e semente de algodão	78
3.7.1.	Caracterização do Bio-óleo por GCxGC/ TOFMS	78
3.7.2.	Tratamento de Dados	79
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>82</b>

4.1.	Extração do óleo da semente de algodão por prensa mecânica	82
4.2.	Pirólise da borra residual do café e semente de algodão	82
4.3.	Estudo da Biomassa e Caracterização do Biochar não Ativado e Ativado	86
4.3.1.	Análise Imediata, Análise Elementar e Poder Calorífico	86
4.3.2.	Análise Termogravimétrica (TGA)	93
4.3.3.	Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	98
4.3.4.	Análise e Caracterização do Biochar Ativado	102
4.3.4.1.	Análise Elementar e Análise Imediata	102
4.3.4.2.	Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	104
4.3.4.3.	pH no ponto de carga zero (pH <sub>PZC</sub> )	108
4.3.4.4.	Análise dos Biochars por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	111
4.3.4.4.1.	Biochars Obtidos pela Pirólise da Borra Residual do Café	115
4.3.4.4.2.	Biochars Obtidos pela Pirólise da Semente de Algodão	116
4.3.4.4.3.	Discussão dos Resultados Obtidos por SEM	117
4.3.4.5	Análise dos Biochars por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).	118
4.3.4.6.	Isotermas de Adsorção de Nitrogênio – Brunauer, Emmett e Teller (BET)	121
4.3.4.7	Testes de adsorção do corante Azul de metileno como adsorvato para os biochars ativados	127
4.3.4.7.1.	Cinética de adsorção	128
4.3.4.7.2	Isotermas Adsorção	133
4.4.	Estudo Detalhado dos Bio-Óleos	144
4.4.1.	Análise do bio óleo da borra residual do café por GCxGC/TOF-MS	144
4.4.1.1.	Análise qualitativa e semi-quantitativa do bio óleo.	146
4.4.1.2.	Análise através da utilização dos gráficos de dispersão (G.D.)	149
4.4.2.	Análise do bio-óleo da semente de algodão por GCxGC/TOF-MS	153
4.4.2.1.	Análise qualitativa e semi-quantitativa do bio óleo.	154



4.4.2.2.	Análise através da utilização dos gráficos de dispersão (G.D.)	156
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>162</b>
<b>6.</b>	<b>ANEXOS</b>	<b>164</b>
<b>7.</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>183</b>

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

<sup>1</sup>D – Primeira dimensão

<sup>2</sup>D – Segunda dimensão

1D-GC – Cromatografia Gasosa Monodimensional - do inglês "*One-Dimensional Gas Chromatography*"

<sup>1</sup>t<sub>R</sub> – Tempo de retenção na primeira dimensão

<sup>2</sup>t<sub>R</sub> – Tempo de retenção na segunda dimensão

ASTM – American Society for Testing and Materials

BET- Brunauer, Emmett e Teller

DFT - Teoria de Densidade Funcional – do inglês "*Density Functional Theory*"

CHN - Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

DCM – Diclorometano

GCxGC - Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente - do inglês "*Comprehensive TwoDimensional Gas Chromatography*"

GCxGC/TOFMS- Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente acoplada à Espectrometria de Massas com Analisador por Tempo de Voo - do inglês "*Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography /Time-of-Flight Mass Spectrometry*"

GC/MS – Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas - do inglês "*Gas Chromatography/Mass Spectrometry*"

IQ-UFRGS - Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

IR - Espectroscopia no Infravermelho - do inglês "*Infrared Spectroscopy*"

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada – do inglês "*International Union of Pure and Applied Chemistry*"

LD – Limite de Detecção

LLE – Extração Líquido-Líquido – do inglês "*Liquid-Liquid Extraction*"

LTPRI – Índice de Retenção por Programação Linear de Temperatura - do inglês "*Linear Temperature Programmed Retention Index*"

SEM – Microscopia Eletrônica de Varredura

m/z – Razão massa/carga

NIST – *National Institute of Standards and Technology*

PCS – Poder Calorífico Superior

PCI – Poder Calorífico Inferior

S/N – sinal/ruído - do inglês “*Signal/Noize*”

TGA – Análise Termogravimétrica – do inglês “*Thermogravimetric Analysis*”

TIC – Cromatograma do Íon Total - do inglês “*Total Ion Current Chromatogram*”

pH<sub>PZC</sub> – pH no ponto de carga zero – do inglês “*Point of Zero Charge*”

EDS – Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X

G.D. – Gráficos de Dispersão

## LISTA DE FIGURAS

		Pag.
<b>Fig. 1</b>	Estrutura da Oferta Interna de Energia de 2016 (%).	9
<b>Fig. 2</b>	Representação da estrutura da lignina (a), hemicelulose (b) e celulose (c) em células de plantas.	11
<b>Fig. 3</b>	Estrutura da celulose, formada por monômeros de glicose	12
<b>Fig. 4</b>	Estrutura dos principais componentes da hemicelulose: (a) Glicose (b) Manose (c) Galactose (d) Xilose (e) Arabinose (f) Ramnose (g) Frutose (h) Ácido 4-o-metil-d-glucurônico (i) Ácido Glucurônico (j) ácido d-galacturônico.	13
<b>Fig. 5</b>	Unidades básicas de polímero de lignina. (a) Guaiacol, (b) Siringol e (c) Hidroquinona	14
<b>Fig. 6</b>	Possíveis formas de isotermas de adsorção.	35
<b>Fig. 7</b>	Estrutura do corante catiônico azul de metileno	43
<b>Fig. 8</b>	Curva TGA (marrom) e sua derivada, DTG (azul).	57
<b>Fig. 9</b>	Representação esquemática do registro dos dados obtidos por GCxGC	61
<b>Fig. 10</b>	Fluxograma do procedimento experimental desenvolvido.	65
<b>Fig. 11</b>	Foto do equipamento para extração do óleo da semente de algodão: (a) Prensa mecânica utilizada para extração do óleo da semente de algodão (b) Detalhe da célula extratora.	66
<b>Fig. 12</b>	Reator de pirólise utilizado neste estudo. a) Partes do reator de quartzo, I) parte externa (entrada do gás inerte), II) compartimento onde fica a amostra, III) compartimento do termopar; b) Reator de quartzo; c) Esquema completo do forno de pirólise.	67
<b>Fig. 13</b>	Fotos ilustrativas das etapas da produção do biochar ativado, (a) cápsula de porcelana com amostra, introduzida no reator tubular de aço inoxidável, (b) e (c) detalhe das extremidades do reator (d) reator introduzido no forno mufla para o aquecimento.	75
<b>Fig. 14</b>	Efeitos da temperatura de pirólise sobre os rendimentos dos produtos para (a) borra residual do café e (b) semente de algodão.	83

<b>Fig. 15</b>	Diagrama de Van-Krevelen para processos de carbonização natural	90
<b>Fig. 16</b>	Curva TG (pontilhado) e DTG (linhas) para perda de peso dos principais componentes da biomassa: celulose (azul), xilano/hemicelulose (verde) e lignina (vermelho escuro)	94
<b>Fig. 17</b>	(a) TGA e DTG para a borra residual do café (b) deconvolução dos picos da derivada DTG para a borra residual do café antes do processo de pirólise.	94
<b>Fig. 18</b>	(a) Curva termogravimétrica (TGA e DTG) e (b) deconvolução dos picos da derivada DTG, para a semente de algodão antes do processo de pirolise.	95
<b>Fig. 19</b>	Espectros obtidos na análise de infravermelho para a borra residual do café (biomassa) e os produtos obtidos na pirólise: bio-óleo e biochar.	99
<b>Fig. 20</b>	Espectros obtidos na análise de infravermelho para a semente do algodão (biomassa) e os produtos obtidos na pirólise: bio-óleo e biochar.	101
<b>Fig. 21</b>	Espectros obtidos na análise de infravermelho para o biochar da borra residual do café sem ativação, ativado com NaOH e ativado com K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .	105
<b>Fig. 22</b>	Espectros obtidos na análise de infravermelho para o biochar da semente de algodão sem ativação, ativado com NaOH e ativado com K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .	105
<b>Fig. 23</b>	Gráfico de pH <sub>pzc</sub> para o biochar da borra residual de café ativado com NaOH e K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> e para o biochar não ativado.	109
<b>Fig. 24</b>	Gráfico de pH <sub>pzc</sub> para o biochar da semente de algodão ativado com NaOH e K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> e para o biochar não ativado.	110
<b>Fig. 25</b>	Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) do biochar da borra residual do café (a) sem ativação, (b) ativado com NaOH e (c) ativado com K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , a diferentes ampliações.	113
<b>Fig. 26</b>	Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) do biochar da semente de algodão (a) sem ativação, (b) ativado com NaOH e (c) ativado com K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , a diferentes ampliações	114

<b>Fig. 27</b>	Análise elementar do biochar da borra residual do café sem ativação por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)	119
<b>Fig. 28</b>	Isoterma de adsorção de N <sub>2</sub> para o biochar ativado com K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> para a borra residual do café (a) e semente do algodão (b), através do método BET.	123
<b>Fig. 29</b>	Distribuição de microporos através do método DFT (Teoria de Densidade Funcional), para os biochars ativados com K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> para a borra residual do café (a) e semente do algodão (b).	125
<b>Fig. 30</b>	Curva de calibração para o azul de metileno no intervalo linear de 0,5-10 mg L <sup>-1</sup> medidos no comprimento de onda de 665 nm.	127
<b>Fig. 31</b>	Curva cinética com a porcentagem de remoção de azul de metileno em função do tempo de contato para com biochar ativado com NaO para: (a) borra residual de café em concentrações de 10, 45 e 55 mg L <sup>-1</sup> e (b) semente do algodão em concentrações de 10, 35 e 45 mg L <sup>-1</sup>	129
<b>Fig. 32</b>	Curva cinética com a porcentagem de remoção de azul de metileno em função do tempo de contato para com biochar ativado com K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> da borra residual de café (a) e semente de algodão (b) em concentrações de 350, 400 e 450 mg L <sup>-1</sup> .	131
<b>Fig. 33</b>	Isotermas de adsorção obtidas a 25 °C para o biochar da borra residual do café ativado com NaOH após 120 minutos de contato (a) e para o biochar da semente de algodão ativado com NaOH após 720 minutos de contato com soluções de azul de metileno em diferentes concentrações (Q <sub>eq</sub> = quantidade adsorvida e C <sub>eq</sub> = concentração no equilíbrio).	135
<b>Fig. 34</b>	Isotermas de adsorção obtidas a 25 °C para o biochar da borra residual do café ativado com K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> após 150 minutos de contato (a) e para o biochar da semente de algodão ativado com K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> após 180 minutos de contato (b) com soluções de azul de metileno em diferentes concentrações (Q <sub>eq</sub> = quantidade adsorvida e C <sub>eq</sub> = concentração no equilíbrio).	139
<b>Fig. 35</b>	Diagrama bidimensional de cores (GCxGC/TOFMS) da fração orgânica do bio-óleo da borra residual do café.	144

<b>Fig. 36</b>	Exemplo de separação bidimensional de picos no mesmo tempo de retenção na primeira dimensão (1tR): (a) Diagramas bidimensionais de cores. (b) Cromatograma reconstruído monitorando os íons selecionados mostrando a identificação de compostos para a deconvolução espectral e a polaridade em 2D. (c) picos encontrados em 1tR 26,56 min para o bio-óleo e seus respectivos espectros de massa e a comparação com a biblioteca de GC x GC / TOFMS.	146
<b>Fig. 37</b>	Principais componentes do bio-óleo obtido da pirólise da borra residual do café à 500 °C.	148
<b>Fig. 38</b>	Distribuição de classes de compostos no bio-óleo da borra residual do café, ordenados de acordo com (a) número de compostos, (b) a porcentagem relativa de área	150
<b>Fig. 39</b>	Gráficos de dispersão para as classes químicas na fração orgânica do bio-óleo da borra residual de café (a) classe de álcoois, aldeídos, cetonas e éteres, (b) classe de fenóis, (c) classe compostos nitrogenados (d) classe de hidrocarbonetos (e) classe de ácidos e ésteres;	151
<b>Fig. 40</b>	Diagrama bidimensional de cores (GCxGC/TOFMS) da fração orgânica do bio-óleo da semente do algodão prensada.	154
<b>Fig. 41</b>	Principais componentes do bio-óleo obtido da pirólise da semente de algodão à 550 °C.	155
<b>Fig. 42</b>	Distribuição de classes de compostos no bio-óleo da semente de algodão, ordenados de acordo com (a) número de compostos, (b) a porcentagem relativa de área	157
<b>Fig. 43</b>	Gráficos de dispersão para as classes químicas na fração orgânica do bio-óleo da semente de algodão (a) classe de álcoois, aldeídos, cetonas e éteres, (b) classe de fenóis, (c) classe compostos nitrogenados (d) classe de hidrocarbonetos (e) classe de ácidos e ésteres;	158
<b>Fig. A1</b>	Mapeamento elementar do biochar da borra residual do café (a) sem ativação; (b) ativado com solução alcalina (NaOH) e (c) ativado	165

com  $K_2CO_3$ , por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)

**Fig. A2** Mapeamento elemental do biochar da semente de algodão (a) sem ativação; (b) ativado com solução alcalina (NaOH) e (c) ativado com  $K_2CO_3$ , por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) 166



## LISTA DE TABELAS

	Pag.
<b>Tab. 1</b> Classificação dos poros segundo seu diâmetro de acordo com a IUPAC.	27
<b>Tab. 2</b> Resultados da Análise Elementar (CHN) e razões atômicas para a biomassa original e produtos da sua pirólise.	87
<b>Tab. 3</b> Perda de massa obtida em cada processo de decomposição para borra residual do café e da semente do algodão.	95
<b>Tab. 4</b> Resultados da Análise Elementar (CHN) e razões atômicas para o biochar sem ativação e ativado com solução alcalina de NaOH e ativado com K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> proveniente da borra residual do café e semente de algodão	102
<b>Tab. 5</b> Valores de Análise Elementar Obtida por EDS para as Amostras de Biochar Analisadas.	120
<b>Tab. 6</b> Valores das análises realizadas por BET para as amostras de biochar ativadas e não ativadas.	121
<b>Tab.7</b> Constantes obtidas para a capacidade máxima de adsorção do biochar da borra residual do café e semente do algodão, ativados com solução alcalina de NaOH, ajustados aos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich usando como adsorvato o corante catiônico azul de metileno.	136
<b>Tab.8</b> Constantes obtidas para a capacidade máxima de adsorção do biochar da borra residual do café e semente do algodão, ativados com solução alcalina de K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , ajustados aos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich usando como adsorvato o corante azul de metileno.	140
<b>Tab. B1</b> Identificação dos picos de compostos no bio-óleo a partir da pirólise de da borra residual do café.	167
<b>Tab. B2</b> Identificação dos picos de compostos no bio-óleo a partir da pirólise da semente de algodão	175

# **1. INTRODUÇÃO**

# 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a utilização de fontes de energia renováveis está se tornando cada vez mais imprescindível se quisermos alcançar as mudanças necessárias para reduzir os impactos ambientais, causados pelas atividades humanas, sistema econômico e condições de vida implantados nas últimas décadas. [1,2]

A demanda por energia e suas fontes está crescendo continuamente devido ao aumento da população, à urbanização e ao avanço de novas tecnologias e, como consequência, as fontes de energia disponíveis atualmente não são suficientes para suprir este consumo acelerado. A expectativa de aumento é de 2,5 vezes além do nível atual e a maior parte da energia utilizada é ainda retirada de fontes não renováveis como carvão, petróleo e gás natural. Desde o início da década de 70 as fontes de energia dobraram nos países desenvolvidos, porém a demanda ainda continua crescendo. [1,3]

Apesar das recentes descobertas de petróleo, estimativas apontam para o esgotamento das reservas até 2050, levando ao aumento dos preços do mesmo e à busca por fontes alternativas. A realidade citada, aliada a combinação de problemas ambientais ocasionados pela utilização dos combustíveis fósseis como a chuva ácida, efeito estufa, poluentes atmosféricos, tem motivado os cientistas a pesquisarem formas alternativas de energias renováveis e ambientalmente corretas para serem aplicadas como combustíveis e fonte de insumos. [1,4,5] Desta forma, o interesse pelas fontes não convencionais como a eólica, solar, hidráulica e biomassa é cada vez maior. [1]

A geração de energias renováveis cresceu 14% no ano de 2016, porém a inserção de energias renováveis na produção mundial ainda é muito pequena e representa apenas um terço em relação ao crescimento em abastecimento de energia. [6]

A biomassa é uma fonte de energia abundante, de baixo custo e promissora. Espera-se que venha a desempenhar um importante papel no balanço global de energia, já em um futuro próximo. [5] As fontes de biomassa são muito variadas e vão desde resíduos de madeira, bagaços e rejeitos da cana-de-açúcar, resíduos agrícolas, matéria orgânica de resíduos sólidos urbanos, etc. [4]

A partir da biomassa, podem-se obter produtos orgânicos e inorgânicos de alto valor agregado, gerados por processos de degradação térmica tais como pirólise e liquefação. [7]

A conversão termoquímica se faz como uma nova concepção de tratamento de resíduos de biomassas, e vem se consolidando como uma tecnologia viável para o reaproveitamento integral das matérias primas lignocelulósicas. Destaca-se na literatura atual que a tecnologia que apresenta maior potencial de aplicação em conversão termoquímica de biomassas é a pirólise rápida, que pode ser definida como um processo físico-químico, no qual ocorre a decomposição térmica de substâncias orgânicas, em atmosfera inerte (nitrogênio ou argônio), sob altas temperaturas (geralmente entre 400 e 1000 °C), gerando produtos sólidos (biochar), líquidos (bio-óleo) e gasosos (voláteis não condensáveis). [8-12]

O bio-óleo pode ser considerado uma alternativa para o petróleo, tanto sob o aspecto energético, como da indústria de petroquímicos. O biochar é um material carbonáceo poroso, com grande quantidade de carbono fixo, suas aplicações são muito variadas e dependem das características de cada material produzido.

Muitas são as fontes de biomassa disponíveis para uso na produção de bio-óleos, entre estas se destacam os resíduos agroindustriais e domésticos, uma vez que estes não competem com alimentos como outros tipos de biomassa (oleaginosas usadas para a produção de biodiesel, por exemplo). [4,7,13]

Dois resíduos agrícolas abundantes e passíveis para utilização como matéria prima na conversão de biomassa em energia e produtos são: a borra residual de café e semente de algodão.

Café é a mais importante *commodity* alimentar em todo o mundo e ocupa o segundo lugar, depois do petróleo bruto, entre todas as commodities. [14-16]

Cerca de 60 países tropicais e subtropicais produzem café extensivamente, sendo para alguns deles, o principal produto de exportação agrícola. [16] A importância econômica do café é devida ao consumo da bebida do café, e estima-se que anualmente são geradas toneladas de borra residual de café, resultante do consumo da bebida em estabelecimentos comerciais, domésticos e principalmente proveniente da indústria de café solúvel. A borra residual do café, contribui para volume de resíduos sólidos em aterros e para a consequente liberação de gases que promovem o efeito de estufa. [17]

Considera-se a cultura do algodão, assim como para o café, uma das mais importantes do mundo, sendo cultivado para obtenção de fibra destinada à indústria têxtil. O Brasil é o quinto maior exportador de algodão, sendo que em janeiro de 2018, o país exportou mais de 79,1 mil toneladas do produto. [18-21]

Os resíduos da obtenção da fibra (sementes) são destinados para extração do óleo vegetal, e as sementes remanescentes são utilizadas na alimentação animal, porém existem limitações para este uso relacionadas ao elevado teor de gordura (20%) e a presença de um composto fenólico tóxico. [22,23]

Tendo em vista o cenário energético atual, sugere-se que a borra residual de café e a semente do algodão sejam biomassas de origem vegetal indicadas para o processo de conversão em energia, representando um acréscimo de valor a um material considerado resíduo.

A obtenção de bio-óleo através da borra residual do café e da semente do algodão representa uma alternativa para obtenção de energia “limpa” visando à substituição do uso de combustíveis fósseis e produtos químicos derivados e a utilização do biochar fecha um ciclo de reutilização onde todos os resíduos gerados são utilizados para recuperação com o objetivo de obter novos materiais valiosos, promovendo a indústria de resíduos zero.

Para isso, a caracterização de todos os produtos resultantes do processo de pirólise faz-se necessária, como também a avaliação do potencial aplicável de seus principais constituintes. A completa caracterização das biomassas e dos produtos de sua pirólise é de grande importância, motivando posterior prospecção de aplicações. Diferentes técnicas analíticas devem ser utilizadas para a caracterização dos principais produtos da pirólise: sólidos (biochar) e líquidos (bio-óleo). Para a biomassa original e o biochar da pirólise há alguns tipos de técnicas como Análise Elementar (CHN), Análise Imediata (umidade, cinzas e voláteis), pH no Ponto de Carga Zero (pH<sub>PZC</sub>), Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR, do inglês *Fourier Transformed Infrared Spectroscopy*), Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM, do inglês *Scanning Electronic Microscopy*), análise elementar por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS, do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*) que objetivam caracterizar a composição química e morfologia da amostra.

Há outros tipos de análise, como Poder Calorífico Superior e Inferior que tem como objetivo determinar o poder combustível; Análise Termogravimétrica (TGA, do inglês *Thermogravimetric Analysis*), onde se pode observar a decomposição térmica da amostra; a Isoterma de Adsorção de Nitrogênio que mede a capacidade adsorvente do material e analisa a estrutura da superfície.

O bio-óleo normalmente é uma mistura de alta complexidade, que contém centenas de compostos, incluindo fenóis, aldeídos, ésteres e ácidos graxos, cetonas e hidrocarbonetos.

Atualmente a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC, do inglês *Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography*) ganhou muita atenção para análise de bio-oleos. Além disso, a combinação de GC×GC com um espectrômetro de massa por tempo de voo melhora radicalmente a capacidade de separação e a qualidade de identificação pode ainda ser aperfeiçoada utilizando outra ferramenta importante que é o índice de retenção (RI, do inglês *Retention Index*).

### **1.1. Objetivo Geral**

O objetivo geral da presente tese de doutorado é promover a valorização de materiais que até o momento são considerados resíduos agroindustriais. Esta valorização consiste na aplicação de processos de degradação termoquímica para os resíduos em estudo (borra residual do café e semente de algodão) e caracterização mais completa possível dos seus produtos por diversas técnicas, com a finalidade de determinar as características físicas e químicas dos materiais direcionando sua aplicação tanto para o âmbito energético como de inovação de materiais.

### **1.2. Objetivos Específicos**

Caracterizar a borra residual do café e semente de algodão (biomassas) através de diversas técnicas como análise elementar e imediata, espectroscopia no infravermelho, determinação do poder calorífico superior e inferior e análise termogravimétrica.

Realizar o processo de pirólise rápida em leito fixo com as duas biomassas e otimizar os parâmetros térmicos adequados para o reator de leito fixo, com base nos resultados dos estudos térmicos (TGA) dos perfis de decomposição, para elevar o rendimento dos produtos finais desejados (bio-óleo e biochar)

Caracterizar os produtos líquidos da pirólise (bio-óleo) através da Análise Elementar da Espectroscopia no Infravermelho e da Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente acoplada à Espectrometria de Massas por Tempo de Voo (GC×GC/TOFMS, do inglês *Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography / Time-of-Fly Mass Spectroscopy*) aliada o índice de retenção com programação linear

de temperatura (LPTRI, do inglês *Linear Programmed Temperature Retention Index*) para identificação dos compostos dos dois bio-óleos.

Caracterizar os produtos sólidos da pirólise (biochar) utilizando Análise Elementar, Análise Imediata, Espectroscopia no Infravermelho, Microscopia Eletrônica de varredura acoplada à Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (SEM/EDS), Isotermas de Nitrogênio (BET) e pH no ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )

Aplicar métodos de ativação química para o biochar produzido (com solução alcalina de NaOH e aquecimento em atmosfera inerte com  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), caracterizar o biochar ativado pelas mesmas técnicas utilizadas para o biochar não ativado.

Testar a capacidade de adsorção dos biochars ativados, em solução para o corante catiônico azul de metileno, analisar os resultados por espectrofotometria com UV-vis (Ultravioleta-visível) e ajustar os resultados obtidos aos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Energia e Biomassa

Ao longo da história, diversas foram as fontes e as formas de energia utilizadas: força humana, tração animal, vapor, carvão, petróleo e derivados, biomassa, água, vento, eletricidade, dentre outras. [6]

A utilização de energia contribui para sociedade, mas por outro lado apresenta limites, questionamentos e desafios na medida em que gera impactos sobre o meio ambiente e indivíduos. Neste contexto, destaca-se a energia gerada a partir de combustíveis fósseis, como o petróleo, gás natural e carvão em função da depreciação das reservas mundiais e as emissões de CO<sub>2</sub>, apontadas como uma das causas para o aquecimento global, mudanças climáticas e também desastres ecológicos a partir da perfuração de poços de petróleo. [24,25]

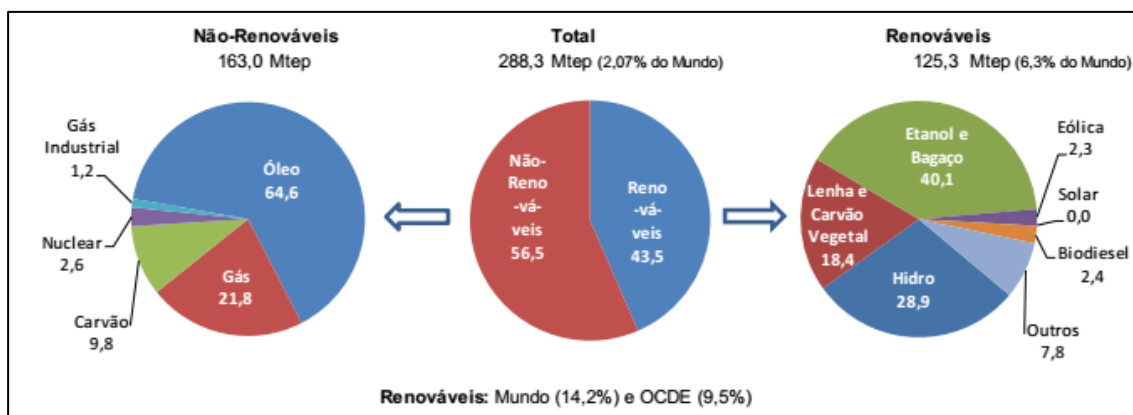
Recentemente, o centro das discussões e preocupações mundiais tem se direcionado para: - mudanças climáticas e aquecimento global; -o meio ambiente; e questão energética, dentre outros correlacionados. A economia apresenta rigorosa relação com todos, dada a dependência evidente da sustentação das atividades econômicas. As fontes energéticas apontam o caminho escolhido pelas nações em termos econômicos, pois as escolhas são reguladas pelos padrões de produção e consumo de toda sociedade. [24]

A matriz energética, ou seja, a quantidade de recursos energéticos oferecidos por um país ou por uma região, tem sofrido modificações ao longo do tempo, contudo, hoje é possível afirmar que estamos em uma era das fontes energéticas de origem fóssil. Mesmo com processos de busca e introdução de energias limpas e renováveis, o mundo continua investindo na procura de novas reservas de petróleo e de outros materiais. [24, 25]

A matriz energética brasileira é considerada uma das mais limpas do mundo, em razão da forte presença de fontes renováveis, como recursos hídricos, biomassa e etanol, além das energias eólica, solar e hidráulicas. As fontes renováveis passaram a uma participação de 43,5% na demanda total de energia de 2016 (OIE - Oferta Interna de Energia), ante 41,3% verificados em 2015. [26]

A **Figura 1** ilustra a estrutura da OIE de 2016. Observa-se, no gráfico central, as vantagens comparativas da participação de 43,5% das fontes renováveis na matriz

energética brasileira, contra apenas 9,5%, nos países da OCDE (2) (a maioria desenvolvidos) e de 14,2% na média mundial. No gráfico de fontes renováveis, o etanol e o bagaço de cana detêm a maior participação, de 40,1%. [26]



**Figura 1: Estrutura da Oferta Interna de Energia de 2016 (%). Adaptada de Ministério de Minas e Energia: Resenha Energética Brasileira [26]**

As transformações e mudanças na matriz energética estão ligadas a processos de desenvolvimento tecnológico, bem como ao crescimento econômico e populacional, refletindo no aumento da produção e do consumo de energia. Desta forma, são apontadas projeções futuras de crescimento do consumo e da produção energética. [24,27] Segundo Agência Internacional de Energia (AIE) a demanda mundial de energia aumentará em 37% até 2040, embasada em previsões de acordo com o cenário atual. [3,28]

As fontes renováveis de energia são subdivididas em três categorias: (1) tradicionais, (2) convencionais e (3) modernas. As tradicionais estão ligadas à produção de calor, a partir da queima direta de material orgânico, como a madeira, o carvão vegetal e os resíduos orgânicos em geral. As formas convencionais estão relacionadas às hidrelétricas, produtoras de energia elétrica. [29,30]. As fontes modernas, incluem processos de conversão avançados de biomassas, para geração dos chamados biocombustíveis, derivados de resíduos e classificados como biocombustíveis de segunda geração. É nesta categoria que se encontra o etanol, um biocombustível derivado da biomassa da cana-de-açúcar, o qual é utilizado, principalmente, no setor de transportes. [31-33]

A biomassa deriva de material que tenha origem viva, orgânica, podendo ser animal, vegetal e de microrganismos. Mais especificamente, está relacionada com uma variedade de materiais orgânicos, os quais podem tomar diversas formas, tais como:

madeira, serragem, palha, resíduos agrícolas e industriais, estrume, lixo de papel, refugo doméstico, esgotos, entre outros. [29,33-37]

A biomassa pode ser utilizada como fonte de energia, direta ou indireta. Diretamente, se produz calor como produto energético imediato, através da sua combustão. A forma indireta é a combustão após passagem por um processo, podendo este ser físico, termodinâmico (pirólise, gaseificação e liquefação) ou biológico (digestão anaeróbica e fermentação), originando uma segunda fonte energética. Exemplos de fontes energéticas secundárias de biomassa são: biocombustíveis, lenha, carvão vegetal e gás. [6,33,39-41]

Além disso, considera-se que a queima do combustível obtido a partir de biomassas não contribui tanto como os combustíveis fósseis para o aumento de CO<sub>2</sub> na atmosfera, uma vez que a renovação da biomassa através do plantio aumenta a absorção do CO<sub>2</sub>, em parte emitido pela sua combustão, que através do processo fotossíntese, retorna para um novo ciclo de crescimento da planta. [7]

Com relação aos demais poluentes atmosféricos, a biomassa apresenta um teor desprezível de enxofre e nitrogênio, que gera emissões de SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> muito baixas quando comparadas a um combustível fóssil convencional. [1,7]

A utilização de biomassa lignocelulósica tem sido apontada como uma alternativa viável e com maturidade tecnológica adequada para implantação imediata como bioproduto, especialmente em países como o Brasil, com elevada incidência solar, grande disponibilidade de terras e de mão de obra rural. [9,43]

Dentro deste contexto, encaixam-se as fontes de biomassa oriundas de resíduos agrícolas, que estão disponíveis em grande quantidade no meio ambiente e destacam-se por não competirem com o mercado de alimentos, juntando-se ao fato de possuírem grande quantidade de constituintes orgânicos e, com isso, grande quantidade de energia. [44]

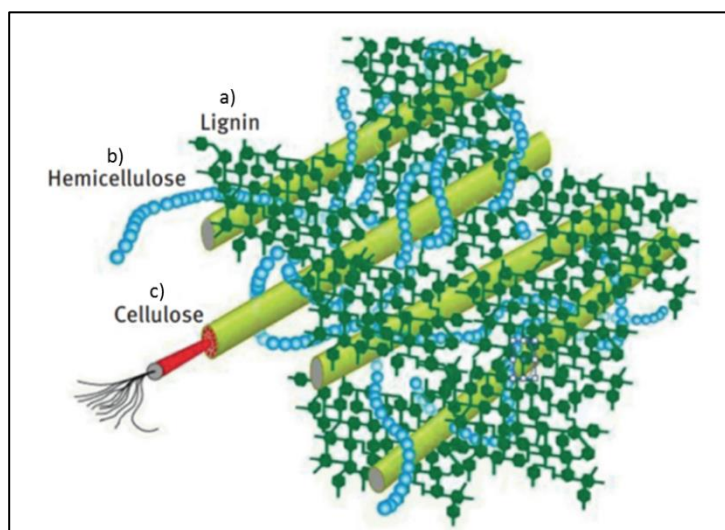
## **2.2. Biomassa Lignocelulósica**

Plantas convertem o dióxido de carbono e água em carboidratos e oxigênio usando a energia solar, através da fotossíntese e os açúcares são armazenados na forma de biopolímeros como celulose e hemicelulose. [34,44]

A biomassa lignocelulósica é considerada um compósito de fibra celulósica, construído a partir de substâncias macromoleculares que se mantêm unidas e constituem uma matriz de polissacarídeos (celulose e hemicelulose) e lignina, seus componentes majoritários, e por substâncias de baixo peso molar, como os extrativos orgânicos e minerais. [46] Sua composição química consiste basicamente de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, sendo que o enxofre pode estar presente, mas em pequenas proporções. [47,48]

Hemicelulose, celulose e lignina são os três principais componentes da biomassa que, em geral, abrangem, respectivamente, 15-30%, 40-60% e 10-25% em peso. [49] A variação na composição da biomassa entre os três principais componentes confere a ela diferentes energias internas e diferentes estabilidades térmicas. [50,51]

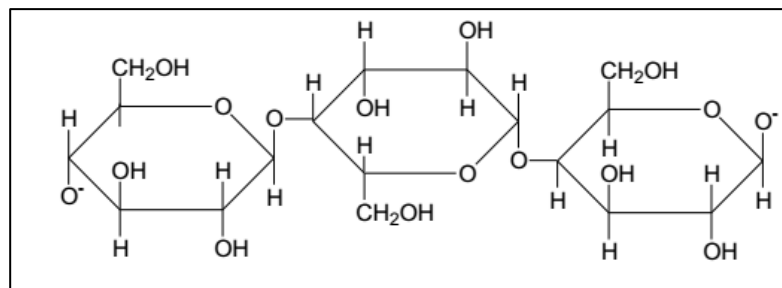
Conforme ilustrado na **Figura 2**, os três principais componentes são distribuídos de forma desigual na parede celular como esqueleto, material de ligação e sólidos duros, respectivamente. As macromoléculas de celulose se unem regularmente para formar microfibras rígidas que atuam como o material esqueleto da parede celular, sendo o espaço interno preenchido com hemicelulose amorfa e material de ligação da lignina. [52] A celulose se conecta com moléculas de hemicelulose ou lignina principalmente através de ligações de hidrogênio, enquanto as conexões entre hemicelulose e lignina incluem ligações covalentes e de hidrogênio. [52,53]



**Figura 2: Representação da estrutura da lignina (a), hemicelulose (b) e celulose (c) em células de plantas (adaptado de Wang et al.;2017[49])**

### 2.2.1. Celulose

A celulose, é um dos principais componentes da parede celular da fibra vegetal, é classificada como homopolissacarídeo, por ser um polímero de cadeia longa composto de um só monômero, a glicose. [48] A **Figura 3** representa a estrutura polimérica da celulose. Segundo Silva, 2009 a celulose é o material orgânico mais abundante da terra, com uma produção industrial anual de mais de 50 bilhões de toneladas. [54,55]



**Figura 3: Estrutura da celulose, formada por monômeros de glicose**

Cada unidade repetitiva da celulose contém seis grupos hidroxila que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular. Este composto possui uma forte tendência em formar cristais que o tornam completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos, como consequência das ligações de hidrogênio. [56,57]

As ligações de hidrogênio intermoleculares são responsáveis pela rigidez; e as ligações intramoleculares, entre as estruturas de glicose, são responsáveis pela formação de fibrilas, estruturas altamente ordenadas que se associam formando as fibras de celulose. [49]

Sua estrutura se forma pela união de moléculas de  $\beta$ -D-glicose através de ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas carbono-carbono. Estes polímeros lineares formam fibras compactas da parede celular dos vegetais. [58] O comprimento das cadeias de celulose pode variar de 1.000 a 15.000 unidades de glicose, dependendo da origem e do possível grau de degradação. As ligações glicosídicas que ligam as unidades de glicose na celulose não são fortes e tendem a dissolver-se sob condições ácidas ou de alta temperatura. Portanto, a estrutura de celulose degrada-se bruscamente durante os estágios iniciais de pirólise com redução do grau de polimerização, devido à clivagem de ligações glicosídicas. A clivagem destas ligações contribui em grande parte para a formação de furanos. [50,59]

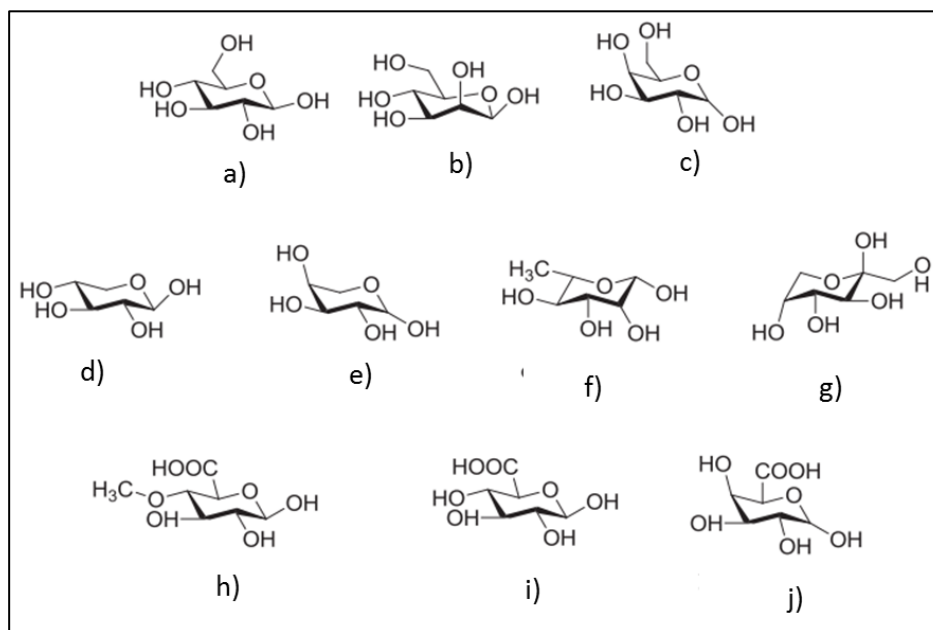
### 2.2.1. Hemicelulose

A hemicelulose é um polissacarídeo complexo abundante na natureza, que se encontra intercalada às microfibrilas de celulose, promovendo elasticidade e impedindo que os mesmos se aglutinem. [60,61]

As hemiceluloses possuem alto grau de ramificação, mas são muito hidrofílicas e de natureza altamente amorfa. [47,54] A variedade de ligações e de ramificações, assim como a presença de diferentes unidades monoméricas, contribuem para a complexidade da estrutura da hemicelulose e suas diferentes conformações, fazendo que seja mais complexa do que a estrutura da celulose. [62,63]

Este constituinte representa cerca de 20 a 35% (em massa) da biomassa lignocelulósica e dentre os componentes da biomassa é o menos estável termicamente. Suas macromoléculas são constituídas de unidades de glicose, galactose, manose, xilose, arabinose e ácido glucurônico, que podem ser lineares ou ramificados e possuem massa molecular relativamente baixa. [64,65]

A **Figura 4** apresenta as principais unidades estruturais que constituem a hemicelulose.

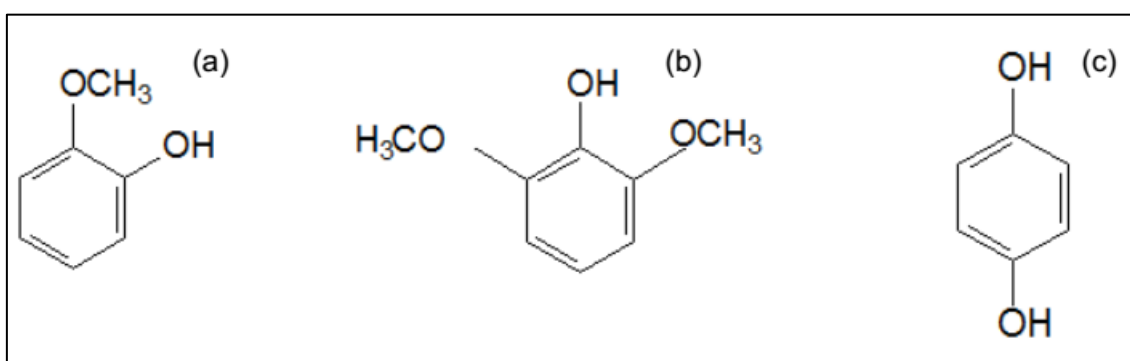


**Figura 4: Estrutura dos principais componentes da hemicelulose: (a) Glicose (b) Manose (c) Galactose (d) Xilose (e) Arabinose (f) Ramnose (g) Frutose (h) Ácido 4-o-metil-d-glucurônico (i) Ácido Glucurônico (j) Ácido d-galacturônico. (Adaptado a S. Wang et al., 2017 [49])**

### 2.2.3. Lignina

Em contraste com a estrutura de carboidratos de celulose e hemicelulose, a lignina possui uma matriz aromática que confere resistência e rigidez às paredes celulares. O teor de lignina varia entre as espécies de biomassa e entre as partes morfológicas de uma planta. [49]

A lignina tem a função de conferir resistência a ataques microbiológicos aos tecidos vegetais. Além de proteção contra os microorganismos, as ligninas são responsáveis pelo transporte de nutrientes, água e metabólitos nas plantas vasculares. [47] É uma macromolécula que tem sua origem na polimerização desidrogenativa do álcool coniferílico, derivado de unidades aromáticas fenil-propano, que se arranjam de forma desordenada, apresentando estrutura amorfa, altamente complexa e comportamento termofixo. [66] Essas unidades de fenil-propano monoméricas exibem a estrutura de guaiacol, siringol e hidroquinona, (**Figura 5**).



**Figura 5: Unidades básicas de polímero de lignina. (a) Guaiacol, (b) Siringol e (c) Hidroquinona**

As ligações das unidades básicas de lignina são complexas e podem ser divididas em três classes: ligações éter, ligações carbono-carbono e ligações éster. As ligações de éter são as mais prevalentes na lignina, representando 60 a 70% das ligações totais, enquanto as ligações carbono-carbono representam 30 a 40%. Devido à alta complexidade da lignina seus resíduos são difíceis de serem convertidos em outros produtos. Apesar disso, ela representa um dos maiores estoques de carbono/energia da natureza e é o maior depósito de estruturas químicas aromáticas, constituindo-se em uma fonte potencial de valiosos insumos para a indústria química. [67]

A estrutura heterogênea da lignina consiste em uma rede de anéis aromáticos unidos entre si por alto teor de ligações cruzadas. [68]

A biomassa lignocelulósica apresenta um papel importante com distribuição dos produtos de pirólise, pois cada material exibe uma característica particular quando pirolisado, devido à proporção dos componentes que o constituem e o modo como eles estão arrançados. [69]

Materiais com alto teor de lignina apresentam superfícies externas rígidas e tempos de decomposição mais elevados, enquanto materiais com altas porcentagens de hemicelulose e celulose acomodam mais fibras fracamente ligadas entre si que são degradadas facilmente. A quantidade relativa de celulose e lignina e o controle da sua decomposição são um dos fatores determinantes na identificação da adequação de um tipo de biomassa para sua utilização em tecnologias de conversão de energia. [70]

## **2.3. Resíduos Agroindustriais**

### **2.3.1. Borra residual do café**

O café (*Coffea arabica L.*) da família *Rubiaceae* é a semente do cafeeiro. Esta é uma espécie de café natural da Etiópia, supostamente uma das primeiras espécies de café a ser cultivada. O fruto do cafeeiro (também chamado de baga ou cereja) é constituído por uma superfície lisa, pele dura exterior ou pericarpo, geralmente com frutos verdes, mas que ficam vermelhos quando maduros. Cada fruto costuma possuir duas pequenas sementes semi-esféricas com seus lados planos virados para si. [71,72]

O café é constituído majoritariamente de endosperma que contém altas quantidades da substância cafeína, nomeada a partir da semente. A semente possui grande importância comercial, e é usada para produzir a bebida do café, tornando-se um produto de exportação significativo para muitos países. [72]

A bebida preparada a partir dos grãos de café é consumida pelo seu efeito estimulante e propriedades sensoriais, possuem uma composição química bastante diversificada com presença de componentes responsáveis por efeitos biológicos variados, sendo citados como funcionais (previnem doenças e mantêm a saúde) ou nutracêuticos (propriedades nutricionais e farmacêuticas). [73]

A composição química do café cru vai depender de fatores genéticos, condições de cultivo das plantas (sombra, poda, adubação do solo, altitude, exposição ao sol, chuva e temperatura), grau de maturação, condições de manejo pré e pós-colheita e torrefação que é uma etapa essencial para a produção de compostos que conferem as características de aroma e sabor do café. [71,72]



De acordo com a Organização Internacional do Café (ICO, *do inglês International Coffe Organization*), cerca de 120 milhões de sacas de café são produzidas anualmente em todo o mundo, correspondendo a mais de 7 milhões de toneladas de grãos de café por ano. [14]

Das várias espécies do gênero *Coffea (Rubiaceae)*, apenas *Coffea arabica* e *Coffea canephora* (robusta) são cultivadas para a produção comercial. [74] Onde o primeiro é considerado superior, devido às suas propriedades sensoriais e, portanto, atinge preços mais elevados no mercado internacional. [75,76]

De acordo com estudos realizados na América do Norte e na Europa, a média de consumo por adulto, da bebida do café é 0,5 litros por dia, que faz a bebida representar aproximadamente um terço da água da torneira consumida. [73]

A borra residual do café é resultado do processo de preparação do café por extração com água quente (~80°C).

Como o café é uma das bebidas mais abundantes, os resíduos são produzidos por restaurantes lanchonetes, além do processo industrial para obtenção do café solúvel, onde são geradas grandes quantidades de borra (para cada tonelada de café verde obtém-se aproximadamente 480 kg de borra residual). [77,78]

Atualmente, a borra residual não tem um mercado significativo e é considerada como um produto residual indesejável. [78,79]

A quantidade deste resíduo é muito e normalmente é eliminada em aterros causando problemas ambientais devido à presença de substâncias orgânicas complexas (por exemplo, cafeína, taninos e polifenóis). [80]

Alternativas para utilização da borra residual do café já foram propostas, como a incorporação de extratos de café, que são ricos em antioxidantes, nos gêneros alimentícios, a fim de garantir a preservação e aroma de estabilização, e melhorar o valor nutricional. [14,77,78] Dentre as possíveis aplicações, também pode-se citar a utilização como ração animal, entretanto, a borra é pobre em aminoácidos essenciais, a qual deve ser complementada com outros tipos de ração. [77,78]

Devido aos lipídios no pó de café, os estudos sobre técnicas de extração de biodiesel a partir de grãos de café também foram realizados. [17,77,82]

A borra residual também foi indicada para ser utilizada como adubo nas plantações, sendo diretamente jogada ao solo, úmida ou seca. Como vantagem, podemos citar a alta porcentagem de matéria orgânica e a elevada quantidade de potássio, porém, sua acidez é um inconveniente ao uso para este fim. [41,77]

Outra alternativa para a borra do café está no uso como fonte de energia na própria indústria de café solúvel, como utilizado em indústrias sucroalcooleiras, que aproveitam o bagaço da cana para a cogeração de energia, porém nas indústrias de café solúvel, é necessário realizar adaptações nas caldeiras para que haja combustão de forma eficiente e sem gerar materiais poluentes. [41]

Para ser utilizada nas caldeiras, a borra tem que passar por um processo de secagem, pois úmida gera uma grande quantidade de vapor, o que implica em maiores custos operacionais (necessidade de complemento de combustível) e maior tamanho da câmara, devido ao volume de vapor d'água, ou seja, a umidade reduz o poder calorífico da borra. [41,73,77,83]

### **2.3.2. Semente de algodão**

O algodoeiro (*Gossypium hirsutum*) é uma planta de clima quente, que não suporta o frio, seu período vegetativo varia de cinco a sete meses, conforme a quantidade de calor recebida, e exige verões longos, quentes e bastante úmidos para o crescimento. Os maiores produtores mundiais de algodão são: China, Índia, EUA, Paquistão e Brasil, sendo que grande parte do algodão produzido no Brasil é exportada. [18,19]

O cultivo do algodão é direcionado principalmente para produção da fibra, que possui inúmeras aplicações industriais, sendo a matéria-prima para fabricação de vários tipos de tecidos, linhas, cadarços, talagarças, cordas etc. Após o processo de beneficiamento do algodão que separa a fibra (pluma) da semente, vários subprodutos podem ser obtidos da semente vulgarmente denominada de “caroço do algodão”. [18,21]

No processo de beneficiamento, comumente chamado de “descaroçamento do algodão”, além da pluma e das sementes, seu principal produto é, em escala de importância, o óleo comestível. Após a remoção da pluma, a semente do algodão é aberta, liberando o grão, que é prensado para a extração do óleo, processo realizado por prensagem hidráulica ou extratores químicos. [20,21]

O óleo obtido das sementes de algodão é de coloração escura, provocada pela formação de derivados e complexos do *gossipol* com substâncias que o acompanham no interior das glândulas, onde pelo menos 15% são de natureza fenólica e alcalóide. Com o *gossipol* são encontradas em média quinze (15) outras substâncias coloridas no algodão, que pigmentam em alaranjado, azul e verde.

A presença desses compostos, que são tóxicos, leva à necessidade de realizar o refinamento do óleo para eliminação através do calor, pois uma vez que os mesmos são termolábeis, durante o refino são degradados. [20-22] Após o refino, pode-se obter um óleo comestível de excelente qualidade nutricional, devido à presença de ácidos graxos essenciais e vitamina E. [22,23] No entanto, taxas particularmente baixas de teor de óleo extraído da semente (em torno de 14–26%) levam a uma produção limitada de óleo comestível desta semente.

A torta de algodão, obtida após a extração do óleo, pode ser utilizada como fertilizante e na indústria de corantes, entretanto, sua aplicação atual reside na elaboração de rações animais, devido ao seu alto valor proteico. Animais ruminantes possuem capacidade de detoxificação do gossipol, mas a semente “in natura” é altamente tóxica e não deve ser utilizada como alimento para animais monogástricos, principalmente aves e suínos. Entretanto o elevado teor de gordura (20%) e a presença de *gossipol* (1, 2 a 1,4%) impõe limitações da utilização da torta de algodão na alimentação animal. A gordura em excesso pode causar efeito inibitório da microflora ruminal, prejudicando a digestão do alimento e mesmo para os animais ruminantes a torta do algodão deve ser ministrada com cautela pois existe uma tolerância diária, que está em torno de 24 g/dia, [20-23] o que torna este resíduo menos atrativo para alimentação animal e sugere diferente alternativa para seu uso.

Recentemente diferentes tipos de biomassa têm sido utilizados para realização da pirólise rápida, cada biomassa tem a sua própria condição de pirólise ideal, e sugere-se que as duas biomassas descritos (borra residual de café e semente do algodão) são dois resíduos passíveis e abundantes para realização de processos de degradação termoquímica para geração de biocombustíveis líquidos e sólidos.

## **2.4. Pirólise**

A pirólise consiste na decomposição química da biomassa, em altas temperaturas e ausência de oxigênio. O calor fornecido à biomassa provoca rupturas e recombinações de ligações químicas e de interações físicas, fracionando assim a estrutura molecular da biomassa, liberando compostos de carbono que poderão ser utilizados como combustíveis ou insumos químicos de apreciável valor econômico. [41,47,56,57]

Neste processo, são gerados três produtos: o gás pirolítico (matéria volátil) que é composto, principalmente, de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) hidrogênio (H<sub>2</sub>), hidrocarbonetos leves, traços de alguns componentes orgânicos maiores e vapor de água [48]; o líquido de coloração escura que é chamado de bio-óleo é originado dos vapores orgânicos condensáveis; e o sólido comumente chamado de biochar, rico em carbono, que é a matéria que não se volatiliza. [41,90]

As espécies formadas durante a primeira etapa podem se submeter a reações adicionais de quebra na fase condensada para formar mais compostos voláteis ou podem realizar reações de policondensação/polimerização para formar compostos maiores, que constituirão a fase líquida ou sólida dos produtos. Na segunda etapa, as espécies voláteis podem sofrer mais reações heterogêneas com os sólidos residuais e/ou as reações homogêneas em fase gasosa. [41,91]

O aquecimento somado à atmosfera inerte faz com que as ligações C-C dos componentes orgânicos da biomassa sejam quebradas, formando ligações C-O. Reações de oxi-redução também ocorrem, e nelas, uma parte da biomassa é reduzida a carbono e outra parte é oxidada e hidrolizada, dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Durante o processo, as hemiceluloses são degradadas entre as temperaturas de 225 e 325 °C, a celulose entre 305 e 375 °C e a lignina entre 250 e 500 °C. [13,73]

O rendimento e as propriedades dos produtos dependem da natureza da matéria-prima, assim como o tipo de reator e as condições operacionais como (temperatura, taxa de aquecimento, tempo residência de vapor, tipo e quantidade de catalisador). [41]

Quando se aumenta a temperatura de pirólise, o rendimento do bio-óleo e de produto gasoso aumenta, mas o rendimento de biochar é reduzido. [41,56,92,93]

Em relação à taxa de aquecimento, geralmente quanto maior a taxa, maior o rendimento de bio-óleo e isto pode ser associado à composição das biomassas, [93,94] porém bio-óleo normalmente contém uma elevada proporção de compostos oxigenados e estes produtos são geralmente muito reativos e suas características podem mudar rapidamente durante a condensação. [13,37,95]

Existem diferentes tipos de processos de pirólise, que podem ser classificados como lenta, convencional, rápida e flash, sendo que, em cada uma destas, é possível utilizar também reatores de leito fixo ou fluidizado. [11]

- Pirólise Lenta: A biomassa é pirolisada em taxas de aquecimento lento (0,1 –1°C min<sup>-1</sup>), levando a uma menor quantidade de produtos líquidos e gasosos e maior produção

de biochar. A temperatura alcançada é geralmente de 300 a 700 °C. O tamanho de partícula utilizado é de 5 a 50 mm e o tempo de residência do sólido no interior do reator é de 600 a 6000 segundos.

- Pirólise Rápida: É realizado o aquecimento rápido de biomassa (até 100 °C/min), alcançando altas temperaturas (600 – 1000 °C), obtendo-se maiores quantidades de bio óleo. O tamanho de partícula utilizado é menor que 1 mm e o tempo de residência do sólido é de 0,5 a 5 minutos.

- Pirólise Flash: O processo no qual o tempo de reação é de apenas alguns segundos ou até menos. A taxa de aquecimento é muito alta (1000 °C/min ou maior). Isto requer um reator com configuração especial, na qual o tempo de residência do sólido é de apenas de alguns segundos. Em função da elevada taxa de aquecimento, o tamanho das partículas deve ser muito pequeno, ou seja, menor que 0,5 mm. [96,97]

#### **2.4.1. Bio-Óleo**

Bio-óleo é também referido como óleo de pirólise, líquido de pirólise, alcatrão de pirólise, líquido de madeira, óleo de madeira. É uma mistura de líquidos orgânicos, de coloração marrom escuro, [98] e geralmente, a água é a substância mais abundante em sua composição, resultante do teor de umidade inicial da biomassa e de reações de desidratação durante a pirólise, variando entre 15% e 30% da massa total do bio-óleo. [7]

A presença de água tem consequências negativas e positivas para o combustível. A umidade diminui o poder calorífico, dificulta a ignição, diminui as taxas de combustão, entre outros. Porém reduz a viscosidade, facilita a atomização e diminui a emissão de poluentes durante a combustão. [99]

A separação da água do óleo pode ser alcançada por frações condensadas em diferentes temperaturas ou por extração líquido-líquido entre as duas fases, aquosa e orgânica. Componentes oxigenados significam alta polaridade e resultam em baixa densidade energética e baixa miscibilidade em combustíveis fósseis que são compostos em sua maioria por hidrocarbonetos e componentes apolares. A extração líquido-líquido auxilia na retirada desses componentes altamente polares da fase orgânica. [100]

Os compostos presentes nos bio-óleos derivam dos constituintes da biomassa e englobam centenas de compostos orgânicos, tais como ácidos, álcoois, cetonas,

aldeídos, fenóis, éteres, ésteres, açúcares, furanos, alcenos, compostos nitrogenados e oxigenados. [9]

As hemiceluloses, por serem mais facilmente degradadas com o aumento de temperatura, formarão muitos componentes voláteis, como CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e alguns hidrocarbonetos de pequena massa molar. [48]

Os produtos líquidos da pirólise de hemicelulose se apresentam como uma mistura orgânica de metanol, formaldeído, ácido fórmico, acetaldeído, ácido acético e furanos. [101] Também podem conter diferentes açúcares, como glucopirranose, glicose, hexoses e levoglucosanona, entre outras substâncias. Isto é devido à falta de cristalinidade e cadeias laterais curtas, que se quebram facilmente, resultando em despolimerização e reações de desidratação intramolecular. [102]

A pirólise da hemicelulose também pode apresentar fenóis e cetonas cíclicas como produtos. Os fenóis são, provavelmente, derivados da clivagem do éster do ácido ferúlico, que pode constituir a hemicelulose, bem como a partir da polimerização em fase gasosa de espécies leves insaturados. [103] As cetonas cíclicas são provavelmente derivadas a partir da cadeia principal dos constituintes da hemicelulose por clivagem das ligações O-glicosídicas e subsequente remoção dos grupos hidroxila dos anéis de hemicelulose. [50]

Os principais produtos da pirólise da celulose são estruturas de açúcares. O principal açúcar encontrado, levoglucosano (1,6-anidro-β-D-glucopirranose), pode ser obtido a partir de celulose pura. Alguns fenóis simples (moléculas de fenol e fenol com substituintes), cetonas, aldeídos e álcoois também são produtos encontrados na pirólise da celulose, como também voláteis leves (CO, CO<sub>2</sub>, metanol, acetaldeído, hidroxiacetaldeído), anidroglucofuranose (1,6-anidro-β-D-glucofuranose), furanos e ácido acético. A decomposição térmica de celulose é mais complexa que a da hemicelulose, com a quebra de ligações nas cadeias poliméricas e também nas ligações glicosídicas, entre os monômeros. [50,102]

Os compostos identificados no bio-óleo da pirólise térmica da lignina são majoritariamente compostos fenólicos, mais complexos do que os fenóis de celulose e hemicelulose, na maioria fenóis com substitutos metoxi, benzenedíoxi e fenóis poli-substituídos como catecóis, vanilinas, guaiacóis, propil guaiacóis, hidrocarbonetos aromáticos, entre outros. Também se encontram como produtos principais da lignina os voláteis leves. [50,102]

Alguns dos principais elementos no bio óleo são o carbono (50 a 58%) e hidrogênio (5 a 7%) e também há uma presença significativa de ácidos orgânicos derivados da degradação térmica que dão um caráter ácido (pH de 2 a 3,5) aos bio-óleos. [104]

Ao contrário do petróleo, que consiste quase inteiramente de hidrocarbonetos, o bio-óleo é uma combinação complexa de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, incluindo, aldeídos, ácidos carboxílicos cetonas, éteres cíclicos e fenóis. [106]

O elevado teor de oxigênio, que está presente na maioria dos cerca de trezentos diferentes compostos identificados nos bio-oleos, é responsável por algumas das propriedades indicadas como indesejáveis, que incluem o baixo poder calorífico, corrosividade e instabilidade, como também uma tendência a polimerização parcial durante armazenamento, resultando em alta viscosidade, o que causa problemas de bombeamento do óleo. [56] Altas temperaturas, presença de partículas de carvão vegetal, assim como a acidez do meio podem acelerar o envelhecimento do bio-óleo que ocorre por reações de eterificação e/ou esterificação entre compostos que contém hidroxila, carbonila e grupo carboxila. [91,105]

Bio-óleos foram amplamente testados como candidatos a combustíveis para produção de eletricidade e de calor em caldeiras, fornos e combustores. [104,108-111] Obteve-se sucesso em testes com bio-óleo em motores a diesel, porém com limitado tempo de operação devido às suas propriedades, [109] e concluiu-se que se faz necessário realizar uma etapa de *upgrading* (melhoramento com redução do teor de oxigenados) do bio-óleo antes da sua aplicação prática em motores. [57,113,114]

Algumas etapas de *upgrading* do bio-óleo para a produção de combustíveis líquidos para transporte, têm sido desenvolvidas por meio de tecnologias de craqueamento catalítico e encontram-se também estudos que apresentam revisões de melhoramento do bio-óleo através do reparo a vapor e gaseificação. [115-120]

Por não possuir um composto principal, mas sim famílias de compostos, o bio-óleo apresenta diversas aplicações, e para “acessar” determinados produtos de interesse comercial cria-se a necessidade de refino do bio-óleo e assim nasce o conceito de bio-refinarias, que permite a obtenção de vários produtos como matéria-prima. Dependendo da composição do bio-óleo este terá diferentes aplicações. Bio-óleos ricos em fenóis podem ser aplicados para a produção de resinas, aditivos para fertilização, compostos para indústria farmacêutica, agentes flavorizantes para indústrias de alimentos assim como outros produtos químicos especiais, [9,113,121] já bio-óleos ricos em ácidos e hidrocarbonetos podem ser direcionados para o processo de

desoxigenação para aumentar o poder calorífico e utilização como combustível. Compostos nitrogenados, cetônicos e aldeídos podem ser utilizados na indústria química em geral, entre outros. [122,123]

Contudo, cabe destacar que a composição química do bio-óleo depende de diversos fatores, além da composição da biomassa, dentre estes estão as condições de processo, ou seja, dos parâmetros empregados na pirólise, presença de catalisadores, tipo de equipamento utilizado, eficiência na separação do carvão e na condensação dos gases. [122]

No experimento de Bok et al., 2012 a borra residual de café foi escolhida como matéria-prima para a pirólise rápida, com o objetivo de estudar as características de rendimento do produto e qualidade do bio-óleo dependendo das temperaturas de reação, que variaram entre 400 °C e 600 °C. Além disso, o poder calorífico superior, o conteúdo de água, viscosidade, pH, densidade, cinzas e o resíduo sólido foram analisados. A partir do resultado, a temperatura da reação foi a variável mais importante na pirólise rápida do material, influenciando significativamente a geração de produtos. O maior rendimento de bio-óleo (54,85%) foi obtido a 600 °C. Além disso, as características do bio-óleo foram analisadas de acordo com as variações das condições experimentais. [83]

Apaydin-Varol et al., 2014 investigaram o comportamento da decomposição térmica da semente de algodão via TGA/FTIR/MS e caracterizaram o bio-óleo produzido pela pirólise rápida. O rendimento máximo do bio-óleo, de 49,5% foi atingido a temperatura de 500 °C sob fluxo de nitrogênio de 200 mL min<sup>-1</sup> e a uma taxa de aquecimento de 300 °C min<sup>-1</sup>. O bio-óleo obtido nas condições ótimas foi separado em frações por cromatografia, e o bio-óleo e suas sub-frações foram caracterizados por análise elementar, FTIR e GC/MS. Os resultados demonstraram que a sub-fração alifática do bio-óleo obtido contém predominantemente n-alcenos de cadeia linear e alcenos e de acordo com a caracterização química, o bio-óleo pode ser utilizado como combustível líquido convencional. [124]



### 2.4.2. Biochar

O biochar é um sólido rico em carbono, poroso, produzido no processo de pirólise, representa cerca de 25% em massa da biomassa original, e é resultado da decomposição termoquímica parcial ou completa da biomassa.

Este sólido pode ser utilizado como condicionador de solo, que pode aumentar a fertilidade e qualidade do mesmo, elevando o pH e atividade microbiana [25] como também, pode aumentar a capacidade de retenção de umidade e melhorar a capacidade de troca catiônica, ajudando o solo a manter os nutrientes. [126] Outras vantagens, associadas à utilização de biochar, como um condicionador do solo, são a capacidade de sequestrar o carbono da atmosfera e transferi-lo para solo, oferecendo potencial benefício ambiental, diminuindo a necessidade de fertilizantes e evitando a perda de nutrientes e erosão. [126,127]

Muitos estudos demonstraram que o biochar, também pode ser utilizado como adsorvente, uma vez que possui muitas propriedades atraentes para ser aplicado para esse fim, como sua matriz de carbono relativamente estruturada, com grande área superficial específica, estrutura micro, meso e macroporosa, grupos funcionais ativos e pH elevado, podendo desempenhar um papel importante no controle de contaminantes no ambiente. [128,129]

Atualmente, o biochar também é utilizado na produção de briquetes, uma vez que é rico em carbono e apresenta um alto poder calorífico, fazendo com que o briquete seja um excelente substituto do carvão vegetal e possa ser comercializado como combustível doméstico para lareiras, fogões e também para alimentação de caldeiras industriais. [11,130]

As propriedades do biochar são diferentes das do carvão ativado, embora ambos sejam materiais ricos em carbono. O biochar é um produto não totalmente carbonizado, porque a sua produção pela pirólise é, frequentemente, realizada a temperaturas mais baixas se comparadas ao processo de produção do carvão ativado, [131] e à medida que a temperatura ultrapassa os 300°C, a biomassa elimina os compostos voláteis presentes na matéria que consiste em gases, óleos e alcatrão, apresentando os resíduos na forma de biochar. [132,133]

Lehman et al, 2009 distinguiram operacionalmente biochar de carvão, onde a diferença entre estes dois termos reside na sua utilização final, o carvão quando

carbonizado é uma fonte de matéria orgânica para a produção de combustível e energia enquanto que o biochar pode ser aplicado para outros fins variados. [134]

Assim como para o bio-óleo, as propriedades minerais, físicas, químicas e também mecânicas dependem do tipo de matéria prima utilizada e das condições de pirólise onde vários graus de carbonização podem produzir uma ampla variedade de biochars direcionando sua aplicação. [126,127,135-137] A produção de biochar não requer um avanço científico fundamental. A tecnologia de produção é robusta, simples e adequada para muitas regiões do mundo, mas torna-se necessário desenvolver otimizações e avaliações econômicas para realizar a produção em larga escala. [137,138]

Ahmad et al., 2014 resumiram a composição elementar (teor de carbono variando de 53% a 96%), capacidade calorífica (20-36 MJ kg<sup>-1</sup>) e os rendimentos (30-90% em peso) de diferentes biochars oriundos da pirólise de diferenciadas matérias primas em diferentes taxas de aquecimento e temperatura, onde verificaram que o alto poder calorífico do biochar o torna atraente para algumas aplicações de combustível como substituto do carvão. [137]

A estrutura da superfície microscópica do biochar formado durante a pirólise, proporciona a este material um grande potencial para a filtragem e adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos de águas residuais industriais e de esgoto, especialmente depois de serem fisicamente ou quimicamente ativados. [137,139]

Baixas temperaturas e longos períodos de residência dos vapores privilegiam a produção do biochar, e promovem a formação de micro e macro poros, enquanto que altas temperaturas e curtos tempos de residência dos gases condensáveis favorecem a produção de combustíveis líquidos (bio-óleos), [140] porém o aumento da temperatura de pirólise resulta em aumento das concentrações de elementos no biochars devido à perda de massa da biomassa em altas temperaturas. [141]

Estima-se que precursores alternativos, como resíduos de biomassa agrícolas e industriais podem ser utilizados para obtenção de materiais com características adsorventes semelhantes às do carvão ativado comercial, porém com um custo de produção muito mais baixo. [142,143] Os resíduos lignocelulosicos provenientes da agricultura são tipos de recursos reprodutíveis, renováveis, de baixo custo e com elevado teor de carbono (geralmente mais de 45 %), bem como baixo teor de matéria inorgânica. [144-146]

### 2.4.3. Biochar Ativado

O carvão ativado é um dos adsorventes mais antigos utilizados na indústria [147] e é aplicado em diversas áreas, como no tratamento de poluentes atmosféricos, tratamentos de águas residuais e efluentes industriais, [129] remoção de compostos orgânicos, indústrias alimentícias, química e, também, em catálise [128] servindo de suporte ou até mesmo como catalisador. Este produto é de grande interesse nos setores industriais, entretanto suas aplicações são restritas devido ao alto custo de produção comercial, especialmente para os países em desenvolvimento.

Praticamente todos os compostos com alto teor de carbono podem ser transformados em carvão ativado. [148] Considerando, que o biochar proveniente da pirólise rápida de biomassa lignocelulósica apresenta um elevado teor de carbono, esse material sugere uma alternativa interessante para a produção de carvões ativados, [131,149] principalmente para atender a crescente demanda do mercado econômico para este produto, onde o emprego de novas matérias primas que possam ser utilizadas na produção de carvões ativados e que reduzirão consideravelmente os custos, se fazem necessárias. [129,145-148]

O poder adsorvente do biochar ativado é resultado de sua elevada área superficial e da presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície. Este material é basicamente constituído por uma estrutura gráfica em cujos vértices e bordas podem ser acomodados vários elementos químicos, como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, na forma de grupos funcionais. O principal átomo que está presente no carvão ativado é o oxigênio, estando na rede de carbono, aparece nos grupos funcionais como a carbonila, carboxila, hidroxila e os enóis. [150]

Os grupos funcionais presentes na superfície do biochar ativado estão diretamente ligados à reatividade e às propriedades de adsorção deste material. Existem muitos estudos que comprovam que tanto as interações físicas e químicas, quanto às propriedades ácido-base da superfície, controlam a adsorção de compostos orgânicos. [150] Superfícies que possuem uma grande quantidade de átomos de oxigênio são consideradas de caráter ácido com propriedades de troca de ânions, e as superfícies que têm uma pequena quantidade de átomos oxigênio são denominadas de caráter básico responsável pelas trocas de cátions. [150,151]

#### 2.4.3.1. Propriedades Texturais do Biochar Ativado: Área superficial e porosidade

As propriedades texturais de materiais adsorventes fundamentam-se em dois parâmetros muito importantes: distribuição e tamanho do poro e área superficial total. A metodologia utilizada para determinar a área superficial total é descrita pelo modelo Brunauer, Emmett e Teller (BET): por meio da isoterma de adsorção de nitrogênio gasoso, utilizando um porosímetro. [152]

O biochar ativado normalmente, possui uma forma microcristalina derivada do processo de aumento da porosidade interna e da área superficial, onde a porosidade pode ser classificada de acordo com o tamanho dos poros em macro, meso e microporos. Essa característica pode estar intrinsicamente ligada à matéria prima, ao processo de ativação e à pirólise, as quais vão definir uma estrutura, distribuição e a quantidade de poros de diferentes tamanhos, já que todos os carvões contêm, em diferentes proporções, os macros, mesos e microporos. [153,154]

A classificação dos poros dos carvões ativados segundo a IUPAC pode ser observada na **Tabela 1**. [154]

**Tabela 1: Classificação dos poros segundo seu diâmetro de acordo com a IUPAC.**

Dimensão dos poros	Classificação
Diâmetro < 20 Å ou 2 nm	Microporos
Diâmetro entre 20 e 500 Å ou 2 e 50 nm	Mesoporos
Diâmetro > 500 Å ou 50 nm	Macroporos

Os tipos de poros em cada material são importantes para orientar sua aplicação. Por exemplo, os microporos, são empregados na adsorção de moléculas de dimensões pequenas, peso molecular pequeno, tais como gases e solventes comuns. [155]

Os mesoporos são empregados na adsorção de moléculas medias a grandes, peso molecular elevado, e suportam uma quantidade maior de adsorvato por poro. Os macroporos são, normalmente, considerados sem importância para o processo de adsorção, isso ocorre em virtude da relação entre o tamanho dos poros e a dimensão das moléculas do adsorvato. Portanto, a sua função limita-se, basicamente, como um duto de transporte; ou seja, deve permitir que as moléculas do adsorvato passem rapidamente para os poros menores, que estão situados no interior do biochar ativado;

desse modo, esse tipo de poro é considerado como porosidade de superfície externa. [156]

Para um material ser classificado como um bom adsorvente, uma das características é que ele deve possuir uma distribuição balanceada dos três tipos de poros, de acordo com a aplicação desejada.

#### 2.4.3.2. Ativação do Biochar

A ativação é o processo responsável pela conversão de um material de origem vegetal, animal ou mineral em um adsorvente. [157]

Este processo tem como objetivo promover mudanças físicas significativas na superfície de um determinado material, como por exemplo, para um material pouco poroso ou sem porosidade a ativação promove o aumento da área superficial do mesmo, e o aumento da porosidade em consequência da oxidação dos átomos de carbonos. A etapa de ativação provoca reações secundárias no material que contribuem diretamente para eliminação de componentes que possam obstruir os poros já existentes e também formação de novos. [157,158]

Quando a carbonização é realizada através da pirólise ocorre o aumento do teor de carbono das substâncias orgânicas. Os poros formados são geralmente estreitos e em alguns casos, bloqueados por substâncias betuminosas. A deposição destas substâncias ocorre quando os componentes voláteis da matriz de carbono difundem para fora da estrutura dos poros para a corrente principal de gás. Algumas substâncias podem colidir com as paredes dos poros, resultando em hidrocraqueamento e deposição de carbono. [159]

Materiais carbonáceos alternativos utilizados na produção de carvão ativado, possuem, majoritariamente um grau de porosidade com área superficial variando de 10 a 15 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, sendo que, após a ativação, esse grau de porosidade poderá apresentar área próxima ou superior a 800 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. A ativação pode ser realizada por meio de dois processos: ativação química e ativação física. [158,160]

A ativação física é um processo em que o material carbonizado é submetido a gases oxidantes, tais como CO<sub>2</sub>, vapor de água ou ar, a altas temperaturas (entre 800 °C e 1100 °C). A textura porosa do material é gerada devido à exclusão da matéria volátil presente no material.

No processo químico de ativação, o material carbonáceo é colocado em contato com agentes desidratantes e oxidantes, [128,161,162] dentre os mais utilizados destacam-se sais, ácidos e bases, como, por exemplo,  $H_3PO_4$ , KOH, NaOH,  $ZnCl_2$ ,  $H_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$ ,  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$  [144,164-168] e submetidos ao aquecimento sob condições controladas de temperatura, pressão e atmosfera inerte. [154] Porém a eficiência destes agentes está fortemente dependente e relacionada com a biomassa utilizada. [163]

Na ativação química utiliza-se temperaturas mais baixas em comparação com a ativação física, entre 600 e 800 °C. Essa metodologia oferece vantagens importantes como a temperatura mais baixa, simplicidade e menor tempo de ativação, desenvolvimento da estrutura mais porosa e maior rendimento de produção. [145,154]

Neste processo, também se utiliza atmosfera inerte, pois evita a queima da matéria orgânica e ao mesmo tempo em que serve como um meio de transporte para o calor, com eliminação dos componentes não carbônicos produzindo uma massa fixa de carbono. [155]

O contato dentre o agente ativante e o material pirolisado pode ocorrer por duas formas: impregnação em solução ou mistura física. O método de impregnação em solução é o mais utilizado, e consiste na mistura por agitação com concentrações determinadas do agente ativante. Após este processo a amostra impregnada é seca (normalmente por aquecimento a 105-110 °C em estufa) para em seguida, como demonstrado em muitos estudos, proceder a ativação com temperatura e atmosfera inerte. [170,171]

O método de mistura física consiste em misturar diretamente diferentes quantidades de agente ativante (sólido) com quantidades definidas de material carbonáceo. O grau de impregnação (razão entre a massa de agente ativante e massa de precursor) é o parâmetro que mais influencia a distribuição de tamanho de poros e a área superficial do carvão ativado produzido. [170]

Dentre os diversos agentes de ativação, o KOH e NaOH são os mais utilizados. O tratamento alcalino do material carbonáceo pode aumentar a basicidade da superfície e o conteúdo de O, enquanto condensam a matéria orgânica (por exemplo, celuloses e lignina) e dissolvem as cinzas para promover a ativação subsequente. A geração de carga superficial positiva, por sua vez, é útil para adsorver espécies carregadas negativamente em grandes quantidades.

O tratamento alcalino é benéfico para aumentar a adsorção especialmente de espécies orgânicas. Estudos recentes comprovam que a ativação química com estes agentes da origem a carvões com áreas de superfície específicas maiores que  $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . [171-177]

No estudo de Tseng (2006) foi relatado que o processo de ativação utilizando NaOH em comparação com a ativação de KOH possui algumas vantagens como: menor dose de material (medida em peso) necessário, mais ecológico e menos corrosivo [178] e segundo Tongpoothorn *et al.* 2011 e Vargas *et al.* 2011 os custos de ativação também podem ser reduzidos utilizando NaOH. [179,180]

Existem estudos com processos de ativação química em uma única etapa, onde ocorre a mistura física da matéria prima (biomassa) diretamente com o agente ativador no estado sólido, [163,181,182,184,186] e esta mistura é então pirolisada ou carbonizada em atmosfera inerte, ou ocorre a impregnação da biomassa em solução com o agente ativador, antes de submeter o material ao aquecimento. [163,181-183,187-189]

Porém já foi observado que o processo em uma única etapa para produzir carvão ativado não é eficiente, pois neste tipo de processo, o agente de ativação não é capaz de penetrar no interior da biomassa e quebrar as ligações cruzadas ou reagir com o carbono resultante suficientemente, para gerar poros abundantes. Neste contexto, se o agente ativador químico for adicionado ao material previamente carbonizado já contendo uma certa quantidade de poros, facilitaria a difusão do agente ativante nos poros e também, permitiria reagir mais facilmente com o carbono. Além disso, evita a corrosão do reator ocasionada pelo agente alcalino em altas temperaturas. [182]

Yang *et al.* 2003 relatou problemas com a metodologia de ativação em um passo, utilizando KOH, para a casca de pistache, onde atribuiu à distribuição não homogênea de íons potássio a grandes variações de expansão dentro da estrutura da matéria-prima e, conseqüentemente, gerando alto stress e formação de fissuras, produzindo carbonos com uma forma tão fina em pó que se torna difícil remover os contaminantes do material carbonoso, assim, não obtendo carbono purificado. [190]

No sentido de reduzir custos e tempo, a ativação do biochar produzido pela pirólise, com uma solução concentrada de agente ativante (NaOH) sem a posterior etapa de tratamento térmico e atmosfera inerte, sugere uma alternativa simples e promissora. Existem estudos da literatura que demonstram ser possível a geração de carvão ativado com elevada área superficial, através deste processo.

Huang et al; 2017 realizaram a pirólise em diferentes temperaturas para serragem de álamo, e posteriormente promoveram a ativação do biochar com uma solução de 2 mol L<sup>-1</sup> de KOH. Os resultados sugeriram que a modificação do biochar com KOH a partir de uma baixa temperatura de pirólise aumentou a adsorção do antibiótico tetraciclina em solução aquosa. A capacidade máxima de adsorção foi de 21,17 mg g<sup>-1</sup> para um biochar produzido a uma temperatura de pirólise de 300°C e ativado com KOH. Além disso os autores sugeriram que esta seria uma boa alternativa de processo de ativação do biochar, para a eliminação de poluentes orgânicos em água. [191]

Foo e Hameed (2012) ativaram com solução de KOH, o biochar obtido da pirolise da fibra de palma. O comportamento adsorptivo do material foi quantificado utilizando azul de metileno como composto modelo de corante. As condições ótimas resultaram em uma capacidade de adsorção de 382,32 mg g<sup>-1</sup> para o corante. [192]

No estudo de Jin (2011), resíduos sólidos municipais foram pirolizados para produzir biochar, que foi testado, para remoção de As (V) em solução aquosa, antes e depois de ativado com solução de KOH 2 mol L<sup>-1</sup>. Os resultados demonstraram uma capacidade de adsorção de 24,90 mg g<sup>-1</sup> para o biochar não ativado e 30,98 mg g<sup>-1</sup> para o biochar ativado. [193]

A utilização de carbonatos alcalinos (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) somados à atmosfera inerte e altas temperaturas, também tem se mostrado uma opção sustentável e eficiente para produção de biochar ativado a partir de diversos tipos de materiais tais como, sabugo de milho, [195] resíduos de jornal, [196] cascas de nozes, [197] lignina, [198] casca de grão de bico, [199] casca de abacaxi, arroz, laranja, [200-202] cascas de siri, [203] e serragem [204] mas principalmente material lignocelulósico, que produzem um material ativado com uma elevada área superficial e porosidade.

De acordo com o mecanismo de ativação com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, o aumento do volume microporoso no material está relacionado com a quantidade de CO<sub>2</sub> e CO liberados durante o tratamento térmico. Estudos demonstraram que o carbonato reage com o carvão a cerca de 700 °C libertando CO<sub>2</sub> e dando origem a complexos na superfície, e este processo de ativação será mais eficaz quanto menor a estabilidade térmica do carbonato na presença de carvão. [199,205,206]

O trabalho de Foo e Hameed (2012) explorou a viabilidade da casca de laranja, uma biomassa de processamento de cítricos, como um precursor alternativo para a preparação de carbono ativado por meio de ativação por K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> assistida por microondas.



Nas condições ótimas, foi obtido em material com uma capacidade de adsorção de 382,75 mg g<sup>-1</sup> para azul de metileno. A área de superfície BET e o volume total de poros obtidos foram de 1104,45 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, e 0,615 m<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente. [202]

Hayashi et al. (2002) produziram carvão ativado a partir de casca de grão-de-bico por ativação química com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 800°C, a área de superfície específica do carvão ativado produziu o valor máximo de 1778 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. A partir dos resultados do rendimento do carbono ativado e da relação de recuperação de reagentes, concluiu-se que o carbono do material preparada da casca foi removido como CO por redução de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> acima de 820 °C. Foi ainda deduzido que o volume de microporos e a superfície específica aumentaram pela liberação dos poros obstruídos devido à decomposição da estrutura reticulada. [199]

## 2.5. Adsorção

Adsorção é considerada um processo espontâneo físico-químico no qual as moléculas permeiam e ficam retidas nas superfícies de um sólido, devido às interações existentes nessas superfícies, [207] ou seja, é um processo de coleta de substâncias solúveis que estão em solução, em uma interface adequada. [70]

Este processo é um dos fenômenos físicos mais utilizados para estudar os sólidos porosos. [208] Nos processos de adsorção, o sólido é chamado de adsorvente, como: carvão vegetal, carvão ativado, argilas ativadas, alumina etc.; e o líquido ou o gás que está sendo adsorvido é chamado de adsorvato. [207]

Processos para a remoção de poluentes pela adsorção são utilizados na indústria para a separação de gases, recuperação de vapores de solventes valiosos, desodorização de esgotos, cozinhas e sanitários, secagem de gases, remoção de contaminantes em efluentes industriais, dentre muitas outras aplicações. [151]

Deve-se considerar que, para a obtenção de um adsorvente ideal, seria interessante que ele pudesse apresentar características como, boa resistência mecânica, inércia química, regeneração das propriedades adsorptivas, e baixo custo de produção. Geralmente, esses adsorventes são obtidos como material sólido poroso, com elevada área superficial e, na maioria dos casos, são materiais amorfos ou possuem uma estrutura pouco cristalina ou microcristalina. [209]

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Além da natureza do adsorvato e do

adsorvente, outros fatores influenciam o processo de adsorção como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio. As características do adsorvente incluem área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente. [210]

O pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas de sua superfície dependem de sua composição e das características de superfície. Um índice conveniente da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH, é o valor do mesmo requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, o chamado ponto de carga zero ( $pH_{PZC}$ ). [211-214]

Para valores de pH inferiores ao  $pH_{PZC}$ , a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida; e para valores de pH superiores ao  $pH_{PZC}$ , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida. [211] A importância desta variável na adsorção é que as cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para que haja uma maior interação eletrostática entre ambos, pois, se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado, pois haverá repulsão eletrostática. [212]

Existem dois tipos de adsorção: física e química. A diferença fundamental entre elas está nas forças e intensidade de ligação entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente. [213,214]

A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração entre as moléculas do fluido (líquido ou gasoso) e do sólido são maiores do que as forças de atração entre as próprias moléculas do fluido. As moléculas do fluido aderem-se à superfície do sólido e o equilíbrio é estabelecido entre o fluido adsorvido e o restante que permaneceu na fase líquida, o calor de adsorção é pequeno e da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação. [214]

Este tipo de adsorção é um processo rápido e reversível decorrente da ação de forças de atração com ligações do tipo intermoleculares fracas (forças de Van der Waals) entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas. Entretanto, como não há formação ou quebra de ligações, a natureza química do adsorvato não é alterada. [151]

Outro fator característico da adsorção física é que ela ocorre em toda a superfície adsorvente, por isso é dita não localizada e existe a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas sobre a superfície do sólido. [151,214]

A adsorção química é altamente específica ou localizada, ou seja, só pode ocorrer nos sítios ativos. Nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente as moléculas do adsorbato, assim como, nem todas as moléculas presentes são capazes de se ligar aos sítios ativos existentes. [214]

Na adsorção química, ou quimissorção, há o envolvimento de ligações químicas entre o líquido ou gás adsorvido e o sólido adsorvente, em que ocorre a transferência de elétrons, devido à formação de novas ligações químicas entre o adsorbato e a superfície do sólido. Geralmente a adsorção é irreversível e é difícil separar o adsorbato do adsorvente e só há a formação de uma única camada molecular adsorvida (monocamada). [151,214]

As velocidades de adsorção não são bons critérios para se distinguir os tipos de adsorção (químicas e físicas). A adsorção química pode ser rápida se a energia de ativação for nula ou pequena, e pode ser lenta se a energia de ativação for elevada. A adsorção física é, em geral, rápida, mas pode ser lenta se estiver envolvida com a ocupação de um meio poroso. [214]

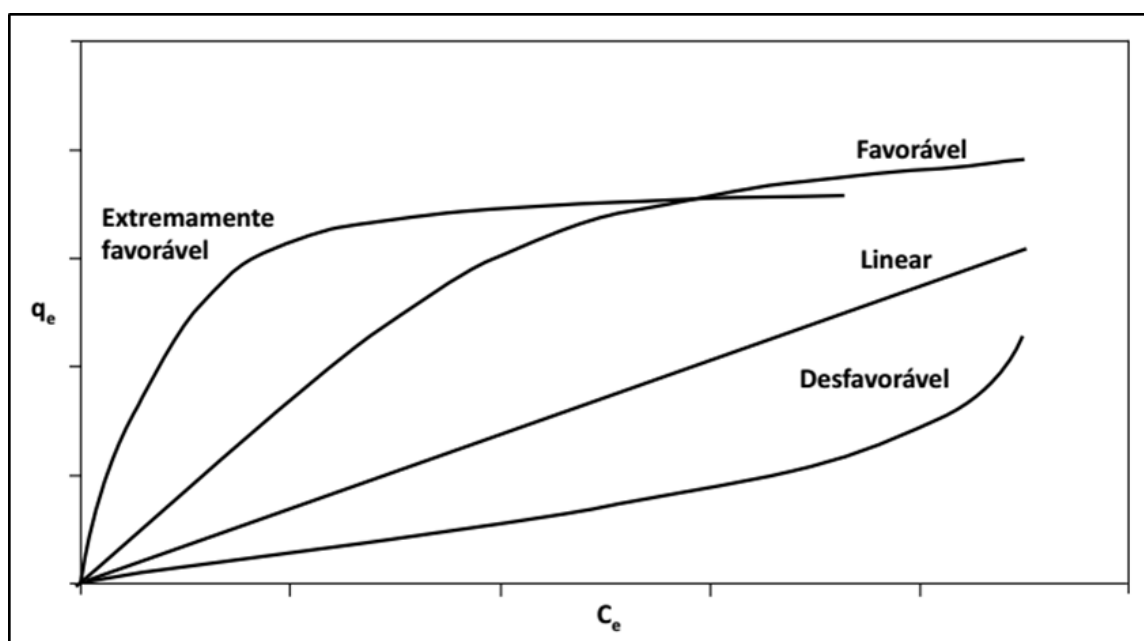
Quando um adsorvente está em contato com um adsorbato, por um determinado tempo, a solução entrará em equilíbrio, assim a reprodução gráfica da relação entre a quantidade de adsorbato por unidade de massa de adsorvente, em função da concentração de adsorbato restante na solução em equilíbrio, a uma temperatura constante, é definida como isoterma de adsorção. [215] A partir da isoterma de adsorção é possível obter informações relevantes sobre o material adsorvente, como a determinação da área superficial, o volume e distribuição dos poros, capacidade máxima e o calor de adsorção. [209]

### **2.5.1. Isotermas de Adsorção**

O formato de uma isoterma fornece a natureza da adsorção que identifica se a adsorção é favorável ou desfavorável e a capacidade de adsorção do material também é avaliada quantitativamente por meio das isotermas. [216]

O formato das isotermas fornece informações importantes sobre o mecanismo de adsorção e mostra a relação de equilíbrio entre a concentração do adsorbato e a concentração nas partículas adsorventes a uma temperatura constante. Estas apresentam a eficiência da adsorção e, a partir de uma isoterma, pode-se prever a quantidade de adsorvente necessária para a retirada total ou parcial do adsorbato de um meio. [217,218]

Algumas formas mais comuns de isotermas estão apresentadas na **Figura 6**.



**Figura 6: Possíveis formas de isotermas de adsorção. Adaptado de Moreira (2008). [219]**

Iniciando pela curva de isoterma linear, esta passa pela origem e nos diz que a massa de adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida. [214]

Na isoterma favorável, a parte inicial da curva é praticamente uma reta e indica que nessa etapa a adsorção é praticamente proporcional às concentrações de equilíbrio, onde existem consideráveis sítios na superfície do adsorvente que permanecem livres. A parte da isoterma quase horizontal corresponde aos valores mais elevados de concentração em que a superfície do material adsorvente encontra-se quase completamente saturada. [220]

Uma isoterma irreversível ou desfavorável revela que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, sendo a massa de adsorvato retida pelo adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, respectivamente. [219]

A obtenção de uma isoterma de adsorção é um processo simples em que uma massa de adsorvente é adicionada em um determinado volume (V) de uma série de soluções com concentrações iniciais ( $C_0$ ) diferentes e conhecidas. Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, temos a concentração final de soluto na solução em equilíbrio ( $C_e$ , em gramas ou mols por litro de solução) e a capacidade de adsorção do adsorvente ( $Q_e$ , em massa ou mols de adsorvato, por unidade de massa de adsorvente).

Assim, pode-se obter um gráfico de  $Q_e$  versus  $C_e$ . Contudo, é necessário saber como obter o valor das variáveis  $C_e$  e  $Q_e$ . Para obter os valores de  $C_e$ , após o equilíbrio ser atingido, separa-se o adsorvente da solução e analisa-se a solução sobrenadante para determinar a concentração residual de adsorvato ( $C_e$ ). Esta pode ser determinada por técnicas analíticas (dependendo do adsorvato utilizado) tais como cromatografia gasosa ou líquida, espectrometria no ultravioleta ou visível, espectrometria de absorção, emissão ou outros meios adequados.

Para obter valores de  $Q_e$ , devemos fazer um balanço de massa, em que a quantidade de adsorvato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução, ou, em termos matemáticos como na **Equação 1**.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{Equação 1}$$

Onde,  $Q_e$  = capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_0$  = concentração inicial do adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $C_e$  = concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $V$  = volume da solução (L) e  $m$ : massa do adsorvente (g).

Após as determinações de  $Q_e$  e  $C_e$ , pode-se construir então um gráfico dos valores de  $Q_e$  versus  $C_e$  ( $Q_e$  eixo vertical e  $C_e$  eixo horizontal) e é gerada a isoterma de adsorção. [221]

Dentre as mais comumente utilizadas, encontram-se as equações para os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. Suas maiores utilizações são devido ao fato de se prever a capacidade máxima de adsorção (Langmuir) de um material e capacidade

de descrever o comportamento dos dados experimentais. Além disso, o fato de elas apresentarem dois parâmetros torna mais fácil a sua utilização. Equações de isotermas envolvendo três ou mais parâmetros dificilmente são utilizadas porque requerem o desenvolvimento de métodos não lineares, contudo alguns autores o fizeram em seus trabalhos. [222-226]

#### 2.5.1.1. *Isoterma de Langmuir*

Este modelo descreve quantitativamente a formação de uma monocamada de adsorbato na superfície externa do adsorvente depois que mais nenhuma outra adsorção ocorre. O modelo de Langmuir representa a distribuição de equilíbrio do adsorbato entre as fases sólida e líquida. [214,226,227]

A isoterma de adsorção de Langmuir é um modelo amplamente utilizada para uma grande biodiversidade de poluentes em solução líquida, e tem como base as seguintes hipóteses: (a) a adsorção ocorre em monocamada e em locais homogêneos específicos do adsorvente; (b) uma vez que um poluente ocupa em um sítio, não pode ocorrer mais adsorções no mesmo; (c) a energia de adsorção de cada espécie adsorvida é a mesma, pois todos os sítios de adsorção são idênticos e energeticamente equivalentes (d) o adsorvente possui uma capacidade finita para o poluente e é estruturalmente homogêneo, sendo que, não existe interação entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos (e) a capacidade da força de atração intermolecular diminui rapidamente com a distância. [153,214,226,228]

A equação de Langmuir é considerada um dos modelos mais simples utilizado para representar as isotermas de adsorção, como considera-se a aproximação monoatômica a uma quantidade limite de adsorção, e que se presume corresponder à formação de uma monocamada que é o comportamento esperado para a quimiossorção. [153] Este modelo pode ser representado tanto em fase gasosa quanto em fase líquida. [226,228]

A **Equação 2** representa o modelo da isoterma de Langmuir:

$$Q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação 2}$$

Onde  $K_L$  e  $Q_0$  são respectivamente, a constante de Langmuir ( $L \text{ mg}^{-1}$ ) e a capacidade de adsorção em monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração de equilíbrio

do adsorbato ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $Q_e$  denota a quantidade em massa do adsorbato adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

As constantes  $K_L$  e  $Q_0$  são determinadas a partir da linearização da **Equação 2** gerando a equação linearizada representada abaixo pela **Equação 3**.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad \text{Equação 3}$$

Deste modo, a partir da representação gráfica de  $C_e/Q_e$  versus  $C_e$  é possível determinar o valor da capacidade de adsorção da monocamada ( $Q_0$ ) através do declive da reta ( $1/Q_0$ ) e o valor de  $K_L$  é obtido através da ordenada na origem ( $1/(K_L Q_0)$ ). Em geral, adsorventes eficientes apresentam altos valores de  $Q_0$  e  $K_L$ . A constante  $K_L$  está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorbato.

Um indicativo muito utilizado no modelo de Langmuir que corresponde ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, pode ser expresso em termos do parâmetro de equilíbrio  $R_L$ , uma constante adimensional, denominada fator de separação, que pode ser calculada através da **Equação 4**. [214,226,229]

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L Q_0} \quad \text{Equação 4}$$

Este parâmetro de equilíbrio, permite prever a forma da isoterma de adsorção, indicando se a adsorção é favorável ou desfavorável.

Onde  $Q_0$  é a concentração inicial do adsorbato ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_L$  é a constante relacionada a energia de adsorção (constante de Langmuir),  $R_L$  indica a natureza da adsorção como desfavorável se  $R_L > 1$ , linear se  $R_L = 1$ , e favorável se  $0 < R_L < 1$  e irreversível se  $R_L = 0$ . [226]

#### 2.5.1.2. *Isoterma de Freundlich*

A equação da isoterma de equilíbrio de Freundlich é uma equação usada para a descrição da adsorção que não prevê a saturação da superfície, assume que com o aumento da concentração do adsorbato em solução, aumenta também a concentração

de adsorvato na superfície do adsorvente e considera a existência da adsorção em multicamadas com interação entre as moléculas adsorvidas.

O modelo de Freundlich é uma equação empírica, alternativa ao modelo proposto por Langmuir que é baseado na adsorção em uma superfície heterogênea, com uma distribuição uniforme de energia e adsorção reversível, e assume que a força de adsorção diminui exponencialmente com a ocupação dos sítios de adsorção. [214,226] A expressão de Freundlich está representada pela **Equação 5**.

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Equação 5}$$

Sendo  $K_F$  e  $1/n$  constantes, que são os parâmetros empíricos de Freundlich e dependem de diversos fatores experimentais como temperatura, área superficial do adsorvente e estão diretamente relacionados com a capacidade máxima de adsorção do material e com a intensidade da adsorção respectivamente. [214,226]

$K_F$  e  $n$  são, respectivamente, a constante e o expoente de Freundlich ( $\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ ), sendo obtidos pela regressão linear da representação de  $\ln(Q_e)$  versus  $\ln(C_e)$  (**Equação 6**), em que  $Q_e$  é a quantidade de adsorbato adsorvido por unidade de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $C_e$  é a concentração de equilíbrio na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

$$\ln(Q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad \text{Equação 6}$$

Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de  $n$  entre 1 e 10. Quanto maior o valor de  $n$  (menor valor de  $1/n$ ), mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor  $1/n$  for igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. Quanto mais próximo de 1 for o valor de  $1/n$ , mais favorável é a adsorção. [63,226]

A isoterma de Freundlich foi a primeira a ser aplicada em sistemas sólido-líquido com bons resultados, sendo recomendada pela sua simplicidade. A equação que a descreve é adequada para superfícies muito heterogêneas e, frequentemente, apresenta bons ajustes aos dados experimentais de adsorção numa gama restrita de concentrações. [226]



### 2.5.1.3. Isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

A teoria de Brunauer, Emmett e Teller (1938) é uma extensão dos fundamentos da teoria de Langmuir, pois para permitir uma adsorção maior é necessária a formação de duas ou mais camadas na superfície. A teoria leva em consideração que as forças envolvidas na adsorção física são similares às aquelas envolvidas na liquefação, ou seja, forças de Van der Waals, e que a adsorção física não está limitada à formação de monocamada, mas pode continuar e formar multicamadas sobre a superfície do adsorvente. [231]

De um modo geral, pode-se explicar este método através do equilíbrio que se estabelece entre a fase gasosa e a fase adsorvida, conduzindo a uma distribuição de porções da superfície cobertas por um número de moléculas que é variável, sendo esta distribuição uma função da pressão de equilíbrio. Considera-se que a formação das multicamadas é equivalente à condensação de adsorbato líquido sobre a superfície. [85,86,231]

O gás mais utilizado para essa determinação é o nitrogênio, entretanto Argônio e Hélio também podem ser utilizados. A pequena dimensão da molécula de nitrogênio e a sua inércia química, contribuem para a preferência da sua utilização. A área de superfície de acordo com método BET é determinada pelo produto da área da secção transversal da molécula de nitrogênio, do número de Avogadro e da capacidade específica de uma monocamada de nitrogênio, a qual é obtida por uma equação proposta por BET com modificações adicionais. [231]

Comumente, para a determinação do volume de poros, o procedimento mais utilizado é por meio das medidas de adsorção de nitrogênio. O volume total de poros é estimado a partir da quantidade de nitrogênio absorvido na maior pressão relativa e o volume de microporos é calculado a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio, utilizando modelos de equação matemática. [84,86,231]

Pode-se estimar o tamanho de poro, como o volume e o diâmetro médio, através do método BJH (Barret, Joyner e Halenda) que é baseado no modelo de condensação capilar desenvolvido por Cohan (1938), o qual oferece a existência de uma camada adsorvida na parede do poro preenchido com o adsorbato condensado e esvaziado, porém é importante ressaltar que o modelo BJH considera o formato dos poros como sendo cilíndricos e este método possui limitações, como alguns fenômenos que incluem

a metaestabilidade inerente do fluido confinado, bloqueamento de poros e efeitos de interação das moléculas. [86,232,233]

Em 1989, Seaton et al foram os primeiros a propor um modelo DFT para calcular a distribuição do tamanho dos poros das isotermas de adsorção, e logo se reconheceu que a DFT fornece uma abordagem mais racional e versátil para calcular os parâmetros da estrutura porosa comparada aos métodos convencionais baseados na equação de Kelvin. [234]

A isoterma BET pode ser representada a partir da **Equação 7**.

$$q_e = \frac{q_s C_{BET} C_e}{(C_s - C_e)[1 + (C_{BET} - 1)(C_e/C_s)]} \quad \text{Equação 7}$$

Onde  $q_e$  denota a quantidade em massa do adsorbato adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_s$  representa o valor de saturação da monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ ).  $C_{BET}$  está relacionado com a saturação em todas as camadas ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração do equilíbrio no fluido ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $c_s$  é a concentração do soluto na saturação de todas as camadas ( $\text{mg L}^{-1}$ ). [50,231]

K.Y. Foo, 2012 caracterizaram carvão ativado produzido a partir da casca de arroz, por meio de ativação química com KOH e  $\text{K}_2\text{CO}_3$  assistida por micro-ondas. A amostra ativada com  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mostrou maior rendimento, melhor desenvolvimento de estruturas porosas e maior de capacidade de adsorção do que a amostra ativada por KOH. A área de superfície BET, volume total de poro e capacidade de adsorção em monocamada obtidas para esta amostra foram de  $1165 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $0,78 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  e  $441,52 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente. [201]

No estudo de A.L. Cazetta et al 2011 carvões ativados foram preparados a partir da carbonização da casca de coco e posterior ativação a  $700^\circ\text{C}$ , com atmosfera inerte e proporções distintas de impregnação com NaOH:carvão em peso, 1:1= (AC-1), 2:1=(AC-2) e 3:1 =(AC-3). As propriedades destes materiais incluindo a área de superfície BET, volume de poro, distribuição de tamanho de poro e diâmetro dos poros, foram caracterizadas por isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$ . Verificou-se que as ACs são essencialmente microporosas e que a área de superfície BET foi em ordem de  $783 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para AC-1,  $1842 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para AC-2 e  $2825 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para AC-3. O equilíbrio de adsorção e a cinética do azul de metileno em AC-3 foi realizado. Os dados experimentais foram

ajustados a quatro modelos de isothermas (Langmuir, Freundlich, Toth e Redlich-Peterson) e relatou-se que o modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste. [236]

## **2.6. Contaminantes orgânicos em águas residuais de efluentes industriais - Azul de metileno**

A preocupação mundial com a poluição do meio ambiente está ganhando cada vez mais atenção, principalmente com relação à qualidade da água para fins domésticos. O elevado descarte de resíduos industriais e de aglomerados urbanos, muitas vezes sem tratamento adequado, em rios e lagos torna o problema de contaminação dos mananciais evidente, causando um impacto negativo e prejudicial ao meio ambiente. [192,213]

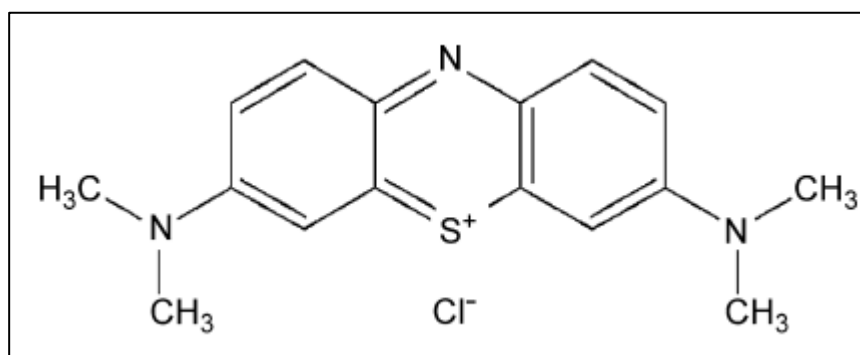
A alta produção e o uso de corantes em nível mundial têm colaborado com a contaminação do meio ambiente pois os resíduos industriais são descartados diretamente, sem receber nenhum tratamento, nos rios e lagos causando poluição. Portanto, é evidente a importância da remoção de materiais residuais como corantes da água, e esta preocupação vem recebendo atenção considerável ao longo das últimas décadas. [166]

A eliminação de águas residuais pelo setor industrial têxtil é um dos maiores responsáveis por ocasionar este tipo de problemas ambientais, isso ocorre devido aos efluentes que contém uma quantidade elevada de corantes orgânicos sintéticos, surfactantes, sólidos dissolvidos, ácidos e bases, metais pesados como Cr, Ni e Cu, que são descartados em vertentes, rios, barragens etc. [213] Estes contaminantes no meio aquático ocasionam o aumento na demanda química e bioquímica de oxigênio, elevação de temperatura, acidez e basicidade e além disso podem permanecer por cerca de 50 anos em ambientes aquáticos, colocando em risco a estabilidade desses ecossistemas, os ciclos naturais e a vida em seu entorno. [213]

Os corantes, que são compostos químicos sintéticos, possuem estruturas aromáticas complexas sendo mais difícil sua remoção por métodos convencionais de tratamento de resíduos, uma vez que são estáveis para agentes leves, oxidantes e resistentes a luz e à digestão aeróbica. [235,238] A presença destes corantes no meio aquático também pode afetar a atividade fotossintética na vida aquática, uma vez que, impede a penetração da luz. [192]

Além disso, o produto de degradação da maioria dos corantes tem potenciais carcinogênico e tóxico para a vida aquática, bem como para os seres humanos, em alguns casos considerados ainda mais nocivos que os próprios corantes. [143,185]

O azul de metileno é um corante catiônico, pertence à classe das fenotiazinas. É orgânico, aromático, heterocíclico, solúvel em água ou álcool e é um dos corantes mais utilizados na indústria têxtil. Possui uma variedade de aplicações, sendo utilizado no tingimento de algodão, lã, papel, tinturas temporárias para cabelos, etc. e também é utilizado como indicador de óxido-redução, na inativação de bactérias e vírus em células fotogalvânicas, na preparação de eletrodos quimicamente modificados, como como um corante bacteriológico e como indicador, entre outras aplicações. [192,238-240] A estrutura molecular do corante azul de metileno está representada na **Figura 7**.



**Figura 7: Estrutura do corante catiônico azul de metileno**

Apesar de não ser considerado um corante tão tóxico como os metais pesados, pode ter vários efeitos nocivos sobre a vida dos seres humanos e animais. A exposição aguda pode causar efeitos prejudiciais à saúde como aumento dos batimentos cardíacos, dor de cabeça intensa, náuseas, vômitos, diarreia e necrose dos tecidos. Vários métodos físicos e químicos são empregados para o tratamento de efluentes contendo corantes, tais como, adsorção, remoção eletroquímica, precipitação, filtração, ozonização entre outros, sendo, no entanto, a adsorção o processo de tratamento mais utilizado. [241, 242] Tal técnica tem provado ser eficaz para o tratamento de águas com resíduos de corantes. [166]

O tratamento de efluentes industriais por adsorção baseia-se na remoção do corante por meio do contato da amostra com carvão ativado, sílica gel, bauxita, resinas de troca iônica, derivados de celulose, entre outros. [213,240]

Dentre todos os adsorventes empregados, o carvão ativado é o mais utilizado para a remoção de corantes, devido a elevada área superficial específica e a reatividade, com apreciável área com sítios ativos disponíveis para a adsorção. [243]

Devido à sua forte adsorção em suportes sólidos, o azul de metileno, muitas vezes, serve como um composto modelo para a remoção de corantes e de contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas, [244] como também é aplicado como teste padrão na análise de carvões ativados, portanto, é um parâmetro muito útil para comprovar a eficiência de um material no processo de adsorção. [238-240]

De acordo com as dimensões da molécula de azul de metileno, este corante é principalmente adsorvido em mesoporos, no entanto, uma pequena porção também é encontrada em microporos. [235]

## **2.7. Técnicas de Caracterização das Biomassas**

### **2.7.1. Análise Imediata**

A biomassa, semelhante a outros combustíveis sólidos, é convertida em diferentes fases que podem se sobrepor parcialmente durante o processo de aquecimento. As análises imediatas consistem em isolar as espécies que constituem o material, em cada uma destas fases. As partículas sólidas apresentam três estágios de perda de massa no decorrer do aquecimento e em diferentes condições: secagem, volatilização (libertação dos voláteis que queimam misturados com os gases) e combustão do resíduo carbonoso e a importância relativa de cada um dos estágios pode ser estimada pelas análises imediata

#### *2.7.1.1. Determinação da Umidade*

Os valores do teor de umidade podem variar dentro da faixa de 10-90% em peso, dependendo das amostras e das condições climáticas onde foram preservadas. [7]

A quantidade água é fornecida como porcentagem em peso, em uma base úmida e é um parâmetro importante a ser considerado quando o propósito da utilização da biomassa é a produção de combustíveis, por exemplo. Para manter um processo de combustão auto-suficiente, o teor de umidade (em base úmida) dos combustíveis de biomassa não pode exceder 65%. [7,245,247]

O elevado teor de umidade na biomassa, comumente é descrita como uma das desvantagens da sua utilização para uso como combustível. Embora as reações de combustão sejam exotérmicas, a evaporação da água também é endotérmica; o valor de aquecimento do combustível se correlaciona negativamente com a quantidade relativa de água, mesmo quando o teor de umidade está dentro do limite máximo aceitável. [7,247]

Para quantificação do teor de umidade segue-se o seguinte método padrão para biocombustíveis sólidos: UNE-EN ISO (18134-1/18134-2/18134-3):2015, que consiste basicamente secar a amostra em uma estufa, à uma temperatura de 105 °C até atingir um peso constante. [70,247]

#### *2.7.1.2. Determinação do Teor de Cinzas*

O conteúdo de cinzas é um parâmetro importante que pode ser utilizada como indicador da quantidade de sais minerais e possíveis adulterações do material com compostos inorgânicos. Em conversões a altas temperaturas, a presença de óxidos diminui o ponto de fusão das cinzas que como consequência tendem a fundir-se. [7,248]

A cinza é um subproduto da combustão, que ao final de um processo, deve ser eliminada, portanto o controle do potencial de deposição é muito importante para evitar dificuldades operacionais e consequências econômicas, pois muitas vezes sua composição química pode contribuir para a escoriação e corrosão em equipamentos de combustão logo, o conhecimento da quantidade de cinzas contida em um material é um parâmetro que deve ser levado em consideração. [248]

As cinzas podem ser utilizadas em uma ampla gama de áreas, desde a cozinha doméstica e ao aquecimento até o uso metalúrgico ou químico como matéria-prima para a fabricação de produtos químicos, carvão ativado, fogos de artifício, condicionadores de solo e produtos farmacêuticos. [7,248]

Para quantificação do teor de cinzas, segue-se o seguinte método padrão para biocombustíveis sólidos: UNE-EN ISO (18122):2015. [70,248] Este método baseia-se em submeter a amostra, à uma rampa de aquecimento, para garantir a saída da umidade e promover a maior porcentagem de queima da matéria orgânica.

### *2.7.1.3. Determinação do Teor de Voláteis*

Como regra geral, a energia química é armazenada em duas formas: voláteis e carbono fixo. O conteúdo volátil é definido como a porção expulsa como gás pelo aquecimento do material e o carbono fixo é a massa restante após a liberação de voláteis, excluindo o conteúdo de cinzas e umidade. [7,249]

Pode-se dizer que o material com alto conteúdo volátil queima mais facilmente, e têm menor quantidade de carbono fixo e o conteúdo de carbono fixo, por outro lado, têm uma relação direta com o poder calorífico de um material pois aumenta o tempo de residência dentro de um aparelho de combustão, e sugere-se que quanto maior o conteúdo de matéria volátil em um material, menor é sua eficiência energética quando o objetivo é o uso deste material para combustíveis sólidos, por exemplo. [249]

Para quantificação do teor de voláteis, segue-se o seguinte método padrão para biocombustíveis sólidos: UNE-EN ISO (18123):2015. Este método consiste em submeter o material à uma temperatura muito elevada (900 °C) durante um período de tempo curto (7 minutos), para estimar com mais precisão o teor de matéria volátil, que como mencionado, é a fração que é eliminada mais facilmente do material. [70,249]

Putun et al. (2006) realizaram pirólise catalítica da torta da semente de algodão sob diferentes condições experimentais, sendo uma das caracterizações prévias a determinação do teor de umidade, cinzas, voláteis e carbono fixo. Foi encontrando em torno 5,84% de umidade, 5,20% de cinzas, 79,30% de voláteis e 9,66% para o carbono fixo. [250]

Vardon et al. (2013) realizaram a pirólise lenta da borra residual do café para produção de bio-óleo e biochar. Para a caracterização do biochar obteve-se um teor de cinzas de 3,5%, umidade 1,3% e carbono fixo 76,2%. [251]

### **2.7.2. Análise elementar e Cálculo do Poder Calorífico Superior e Inferior.**

A análise elementar fornece a composição química do material em termos de seus principais elementos: carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre; podendo-se calcular também o teor de oxigênio por diferença. Este método analítico se baseia na oxidação completa e instantânea da amostra por combustão com oxigênio a uma temperatura de aproximadamente 1000 °C. Os diferentes produtos de combustão CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub>, são transportados pelo gás de arraste (He) para uma coluna cromatográfica onde ocorre a separação.

Um detector de condutividade térmica fornece o sinal para cada elemento que é traduzido em conteúdo percentual. [70]

A análise elementar combinada com as análises imediatas, produzem resultados mais abrangentes, onde a proporção dos elementos obtidos fornece uma melhor comparação entre as matérias-primas.

A composição da biomassa pode ser expressa em função de seus elementos básicos: **C + H + O + N + S + Cinza = 100%**, em que C, H, O, N, S e cinzas são as porcentagens em peso de cada elemento e contidas na amostra. A umidade é expressa separadamente e não contribui para a soma final. [252]

Os resultados destas análises, também podem ser utilizados para determinação do valor do poder calorífico de uma determinada matéria-prima.

#### 2.7.2.1. Poder calorífico

O poder calorífico de uma substância é definido como valor absoluto da energia específica de combustão, liberado por unidade de massa de combustível sólido, assumindo que os produtos de combustão são arrefecidos até a temperatura inicial. [246] É desejado um alto valor para o poder calorífico do combustível, porque libera mais calor e, conseqüentemente, melhora o desempenho do motor durante a combustão.

O poder calorífico Superior (PCS) inclui o calor latente de vaporização da água. Pode ser medido por bomba calorimétrica (pelo método padrão UNE-EN 14918:2011). [246,247] Porém no caso em que os dados experimentais não podem ser obtidos, várias correlações estimam seu valor em base as análises elementares ou imediatas. É possível calcular o valor de PCS com a expressão (**Equação 8**) fornecida por Channiwala e Parikh (2002) que é amplamente utilizada para matéria-primas como a biomassa: [254]

$$\text{PCS (MJ/kg)} = 0,3491 C + 1,1783 H + 0,1005 S - 0,1034 O - 0,0151 N - 0,0211 A \quad \text{Equação 8}$$

Onde C, H, O, N, S e A são as porcentagens de carbono, hidrogênio e oxigênio, nitrogênio, enxofre e cinzas respectivamente, de acordo com as análises imediatas e elementares (% em peso seco).

No entanto, os produtos de combustão raramente são arrefecidos até a temperatura inicial e, por essa razão, o calor de vaporização da água não é recuperado. [246]



Portanto, o calor efetivo disponível é menor do que a energia química real armazenada no biocombustível. Nessa situação, o valor do poder calorífico inferior (PCI) é definido como a quantidade de calor liberada pela combustão total de um combustível, menos o calor de vaporização de água no produto de combustão, [246,254] de acordo com a seguinte equação:

$$PCI = PCS - h_g \left( \frac{9H}{100} + \frac{A}{100} \right) \quad \text{Equação 9}$$

Onde  $h_g$  é o calor latente do vapor de água (2260 kJ/kg), A é o valor do teor de cinzas (%) e H o teor de hidrogênio (%) da amostra.

Yang et al. (2016) utilizaram a borra residual do café para realizar um processo de liquefação hidrotérmica para obtenção de bio-óleo, e a análise elementar do bio-óleo bruto produzido revelou um poder calorífico superior (PCS) maior de 31,0 MJ kg<sup>-1</sup>, superior ao da biomassa 20,2 MJ kg<sup>-1</sup>. [255]

No estudo de Apaydin-Varol et al. (2014) foi calculado PCS da torta da semente de algodão sendo obtido 25,82 MJ kg<sup>-1</sup> e após o processo de pirólise rápida, o valor encontrado foi de 39,49MJ kg<sup>-1</sup>. [124]

Li et al (2014) investigaram o potencial de produção de bioenergia da borra residual do café, através do processo de pirólise com duas taxas de aquecimento diferentes de 10 e 60 °C min<sup>-1</sup>. Neste trabalho foram caracterizados por análise elementar a biomassa, o bio-óleo e o biochar, sendo calculado o poder calorífico para cada material. O poder calorífico superior calculado para biomassa foi de 23,2 MJ kg<sup>-1</sup> e para o biochar 31,1 MJ kg<sup>-1</sup>. Para o bio-óleo obteve-se um valor de 17,23 MJ kg<sup>-1</sup>, que sugere grande potencial de mercado para produções de combustível de alta qualidade devido às as propriedades físico-químicas. [256]

### **2.7.3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e Modo ATR**

A radiação infravermelha, ao atingir uma amostra, é capaz de causar mudanças nos estados vibracionais das moléculas constituintes da mesma. A absorção de radiação por uma amostra é indicativa do tipo de ligações e grupos funcionais presentes. O princípio da técnica é embasado nas frequências de vibrações específicas que cada ligação química de uma substancia possui, as quais correspondem a níveis vibracionais da molécula. O número de modos que uma molécula pode vibrar está

relacionado com o número de átomos e, assim, com o número de ligações que ela contém. [257]

O modo ATR (do inglês *Attenuated Total Reflectance*) é um modo de amostragem no qual o feixe infravermelho é projetado em um cristal de alto índice de refração. O feixe é refletido na face interna do cristal e cria uma onda evanescente que penetra na amostra que deve estar em contato com o cristal. Parte da energia da onda evanescente é absorvida e a radiação refletida (com a informação química da amostra) é conduzida ao detector. Os espectros de ATR são semelhantes, mas não são iguais aos espectros comuns de absorção. Em geral, enquanto os mesmos picos são observados suas intensidades relativas diferem. [257,258]. Este método é muito versátil e permite a medição em amostras líquidas e sólidas sem prévio preparo. [258]

A região infravermelha consiste em três regiões de acordo com a faixa de comprimento de onda: infravermelho próximo ( $12800-4000\text{ cm}^{-1}$ ), infravermelho médio ( $4000-200\text{ cm}^{-1}$ ) e infravermelho distante (ou  $200-10\text{ cm}^{-1}$ ). [258] O infravermelho médio é usado para investigar as vibrações fundamentais e estruturas relacionadas, enquanto que a análise de infravermelho distante fornece informações sobre sobretons moleculares e combinações de vibrações. [257,258]

A espectroscopia de infravermelhos provou ser capaz de produzir resultados qualitativos e quantitativos para aplicação de biomassa. [259,260] As principais vantagens desta técnica estão na simplicidade de preparação da amostra, a rapidez, precisão da análise e o fato de não ser destrutiva, além de permitir a análise de muitos constituintes ao mesmo tempo. A técnica de infravermelho pode ser utilizada para análise estrutural e de composição, como a detecção de grupos funcionais. [261]

Lazzari et al. (2018) utilizaram espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transformed Infrared*), combinada à análise de componentes principais (PCA, do inglês *Principal Components Analysis*) para classificação de 11 diferentes resíduos agroindustriais, dentre eles a borra residual do café e a semente de algodão, através da composição do bio-óleo gerado em um processo de pirólise rápida. A partir dos resultados sugeriram o uso da espectroscopia juntamente com a quimiometria como uma alternativa às técnicas cromatográficas mais caras para fins exploratórios na caracterização de bio-óleos. [262]

#### 2.7.4. Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A incidência de uma radiação contínua (feixe de luz) sobre uma amostra resulta em absorção da radiação, onde átomos e moléculas passam de um estado de energia mais baixa (estado fundamental) para um estado de energia maior (estado excitado). A radiação absorvida é quantizada, ou seja, tem um valor igual à diferença de energia entre os estados excitado e fundamental. [263]

Através da espectroscopia de absorção na região do UV-Vis (que abrange a radiação eletromagnética entre 190 e 700 nm) é possível investigar a interação de uma determinada amostra com a luz. A intensidade da radiação proveniente da fonte subtraída a intensidade da radiação que passa pela amostra sem ser absorvida resulta na quantidade de radiação absorvida.

A absorção de energia depende da estrutura eletrônica da molécula, e por isso, a espectroscopia de absorção na região do UV-Vis tem ampla aplicação na caracterização de diversas espécies orgânicas e inorgânicas. [264]

As principais características de uma banda de absorção correspondem ao valor de comprimento de onda em que ocorre a máxima absorção de energia e sua intensidade. Este comprimento de onda corresponde ao comprimento de onda da radiação cuja energia é igual à necessária para que ocorra a transição eletrônica. E a intensidade depende, principalmente, da interação entre a energia incidente e o sistema eletrônico.

Deste modo, pode-se inferir que a transmitância (T) é a medida da fração de luz que passa pela amostra, comumente expressa em porcentagem (**Equação 10**) e pode ser relacionada com a absorbância (A) através da **Equação 11**, onde  $I_0$  refere-se à intensidade de luz que incide na amostra e  $I_T$  refere-se a luz transmitida pela amostra. [264]

$$\%T = \frac{I_T}{I_0} \times 100 \quad \text{Equação 10}$$

$$A = -\log T \quad \text{Equação 11}$$

A relação entre absorbância e a concentração de uma amostra é descrita pela lei de Lambert-Beer. Que postula que uma certa solução absorve a luz proporcionalmente à concentração molecular do soluto que nela se encontra. Esta lei é fundamental para a espectroscopia de absorção e torna possível a obtenção da concentração de uma amostra, se conhecidos os outros termos expressos pela **Equação 12**.

$$A = \epsilon cb$$

## Equação 12

Onde  $A$  refere-se a absorvância,  $\epsilon$  (*epsilon*) representa a absorvidade molar (capacidade de absorção de luz de 1 mol de uma determinada substância expressa em mol cm<sup>-1</sup>),  $b$  refere-se ao caminho óptico normalmente expresso em centímetros e  $c$ , representa a concentração da espécie analisada, em (mol L<sup>-1</sup>). [263]

No estudo de Ameen et al. (2009), carvão ativado foi preparado a partir das sementes de tâmaras, e aplicado como adsorvente para remoção de do ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) em soluções aquosas. As concentrações iniciais e de equilíbrio foram determinadas por medição de absorvância, utilizando um espectrofotômetro UV/vis monitorando o comprimento máximo de onde de 284 nm. A capacidade máxima de adsorção obtida para o carvão ativado foi de 238,10 mg g<sup>-1</sup>. [265]

Foo (2012) preparou carvão ativado a partir da serragem de madeira e seu comportamento adsorvivo foi quantificado usando azul de metileno como composto modelo de corante. As amostras foram filtradas e a concentração residual de azul de metileno na solução sobrenadante foi determinada utilizando um espectrofotômetro UV-Vis de duplo feixe a 665 nm. As melhores condições resultaram em carbono ativado com uma capacidade de adsorção monocamada de 423,17 mg g<sup>-1</sup> para o corante azul de metileno. [204]

### 2.7.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

O microscópio eletrônico de varredura é um tipo de microscópio capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra.

O princípio de funcionamento da microscopia eletrônica de varredura (SEM, do inglês *Scanning Electronic Microscopy*) consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. O eletrodo positivo atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração nesta direção. [267] A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva, que por

sua vez ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada. Quando o feixe de elétrons incide sobre a superfície da amostra, ocorre uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte o sinal em imagem de elétrons retroespalhados e a amostra emite elétrons produzindo uma imagem de elétrons secundários. [11,267]

No estudo de Djilani et al. (2012), imagens de SEM são demonstradas como um comparativo entre três biomassas: casca de laranja, semente de melão, borra residual do café e carvão ativado. As biomassas foram carbonizadas e depois passaram por um processo de ativação com uma solução de ácido nítrico e fosfórico. Cada material exibiu uma morfologia de superfície específica, mas todos demonstraram uma porosidade altamente desenvolvida e em toda a superfície heterogênea, o tamanho dos poros variava de um carbono para outro. [268]

#### **2.7.6. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)**

EDS (do inglês *Energy Dispersive X-Ray Detector*, EDX ou EDS) é uma técnica que consiste em bombardear a amostra alvo com elétrons de alta energia em um microscópio eletrônico e detectar os raios-X característicos produzidos. Esses raios-X emitidos estão intimamente conectados com a estrutura atômica de cada elemento presente na amostra. [269]

O uso em conjunto do EDS com o SEM é de grande importância no estudo de caracterização microscópica de materiais. Enquanto o SEM proporciona nítidas imagens o EDS permite sua imediata identificação. Além da identificação, o equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos, gerando mapas composicionais de elementos desejados. [267]

Qualitativamente, como a estrutura atômica de cada elemento é diferente, segue-se que, quando estimulado, cada elemento emite um padrão específico de raios-X. Quantitativamente, a quantidade de raios-X emitida pelos elementos tem uma relação direta com a concentração desses elementos (massa ou fração atômica). Desta forma, as medidas de raios-X são convertidas em um espectro final de raios-X usado para avaliar as concentrações dos vários produtos químicos presentes em uma amostra. [269]

O EDS é usado para identificar e avaliar materiais, incluindo a detecção de contaminantes ou a determinação de elementos desconhecidos, bem como para o controle de qualidade de triagem, verificação e certificação.

O espectro EDS é exibido na forma digitalizada com o eixo x representando energia de raio X (geralmente nos canais 10 ou 20 eV de largura) e o eixo y representando o número de contagens por canal. Cada um desses picos é exclusivo de um átomo e, portanto, corresponde a um único elemento. Quanto maior o pico em um espectro, mais concentrado está o elemento na amostra. [268,269]

A análise qualitativa envolve a identificação das linhas no espectro e é bastante direta devido à simplicidade dos espectros de raios-X. A análise quantitativa (determinação das concentrações dos elementos) implica na medição de intensidades de linha para cada elemento na amostra e para os mesmos elementos na calibração usando padrões de composição conhecida. [268]

Djilani et al. (2012) utilizaram a técnica EDS para estudar a distribuição elementar das matérias primas provenientes de diversos resíduos agroindustriais e dos materiais preparados a partir das mesmas, pelo processo de carbonização seguido de ativação química ácida. A eficiência de adsorção destes materiais foi testada com dois poluentes orgânicos: o-nitrofenol e p-nitrotolueno. O índice de eliminação obtido estava na faixa de 70% a 90%. Os elementos detectados pela análise EDS foram majoritariamente carbono e oxigênio para as biomassas e para os carvões produzidos observou-se a presença de um teor de 10% de nitrogênio, provavelmente derivado de resíduos que de ácido nítrico utilizado na ativação. Outros elementos como P, Cl, Ca, K e Mg também foram identificados, porém em pequenas quantidades, menores de 1%. Também demonstraram que a cinética de adsorção, bem como a absorção máxima dos poluentes, dependem principalmente das propriedades químicas dos adsorventes. [189]

No estudo de George Z. Kyzas (2012) os resíduos industriais de café (resíduos de café não tratados, UCR) foram utilizados como adsorventes de baixo custo para remoção de corantes (reativos e básicos) a partir de soluções aquosas. Os resíduos de café foram caracterizados por microanálise de dispersão de energia de raios-X (SEM/EDS) e indicaram principalmente a presença de oxigênio (61,15%) e carbono (32,62%). Também uma variedade de outros elementos (6,23%) foi determinada, destacando-se K, Na, Mg, P e S. [270]

### 2.7.7. pH no Ponto de Carga Zero ( $pH_{PZC}$ )

O ponto de carga zero está associado ao valor do pH de um líquido que circunda a superfície das partículas de um material sólido quando a soma de cargas positivas e negativas da superfície se igualam, ou seja, é o pH onde a carga superficial total é zero (PZC do inglês *Point of Zero Charge*). [271,272]

Como discutido anteriormente o pH é um parâmetro fundamental no processo de adsorção em solução, pois determina a carga da superfície do adsorvente e governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato. [273] O pH do ponto de carga zero ( $pH_{PZC}$ ) é o pH abaixo do qual a superfície do adsorvente é positiva, enquanto que acima deste valor é negativa. [272,273]

A teoria da técnica de determinação do ponto de carga zero é que os prótons ( $H^+$ ) e os grupamentos hidroxílicos ( $OH^-$ ) constituem íons determinantes em potencial. Um material adsorvente em solução aquosa pode adsorver íons  $OH^-$  ou  $H^+$  e a carga superficial de cada partícula dependerá do pH da solução. [271]

Assim, os grupamentos superficiais de cada sítio ativo do adsorvente podem dissociar ou associar prótons da solução e conseqüentemente, a superfície dos sítios ativos torna-se carregada positivamente quando se associam prótons da solução, sob condições ácidas, ou negativamente carregadas quando ocorre a perda de prótons para a solução, sob condições alcalinas. [271-273]

A importância desta variável na adsorção é que as cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para que haja uma maior interação eletrostática entre ambos, pois, se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado, ocorrendo repulsão eletrostática. [273]

Reymond e Kolenda, 1999 e Noh e Schwarz, 1989, propuseram métodos similares para avaliar o PZC. Esses autores mostram que, para suspensões aquosas com frações crescentes de massa sólida, o pH das suspensões tende para o PZC do sólido quando a concentração de sólido tende para um valor que está associado ao pH de solubilidade mínima, que permite deduzir o valor PZC do pH de equilíbrio de uma suspensão concentrada. [271,272]

As medições de  $pH_{PZC}$  podem ser realizadas com soluções com distintas porcentagens de massa de sólidos. Em cada caso, a concentração de sólidos é calculada a partir da massa de sólido seco. O pH da mistura depende da quantidade

de sólido em um determinado volume de água e atinge um valor estável quando a solução está saturada. [271,272]

Huang et al. (2017) determinaram o pH no  $pH_{PZC}$  para biochars produzidos da serragem de álamo, em diferentes temperaturas de pirólise (300, 500 e 700 °C) e que foram ativados com KOH. Os resultados demonstraram que o tratamento com KOH diminuiu o  $pH_{PZC}$  em 0,21-1,42 em unidades de pH. O  $pH_{PZC}$  de biochars é muito importante para a adsorção de compostos iônicos, pois determina a natureza da atração eletrostática e repulsão entre biochars e adsorvidos. [191]

Liu et al. (2011) obtiveram biochars com alta capacidade de adsorção derivados de cascas de arroz e sabugo do milho, os materiais foram preparados em diferentes tempos de retenção em um reator de pirólise. O  $pH_{PZC}$  das amostras foram medidos e demonstraram que a ampliação do tempo de retenção no processo de pirólise é um fator chave que influencia as áreas superficiais e os conteúdos dos grupos funcionais na superfície dos biochars, influenciando suas capacidades de adsorção, uma vez que o mecanismo de adsorção é baseado na interação ácido-base e a ocorre ligação de hidrogênio entre o fenol e os grupos funcionais na superfície do biochar. Os resultados mostraram um aumento acentuado na área superficial (de 44,7 a 139,7  $m^2 g^{-1}$ ) e a máxima capacidade de adsorção de 589  $mg g^{-1}$  com o aumento nos tempos de retenção. [274]

## 2.7.8. Análise Térmica – TGA e DTG

### 2.7.8.1. Fundamentos da Termogravimetria

A Termogravimetria ou Análise Termogravimétrica (TGA, do inglês *Thermogravimetric Analysis*) baseia-se no estudo da variação no peso de uma amostra, resultado de uma alteração física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) versus temperatura (análise dinâmica) ou tempo (análise isotérmica). É uma técnica com ampla área de aplicação na determinação do comportamento térmico dos materiais. [275]

A curva termogravimétrica (TG) é obtida graficando a massa (mg) ou a porcentagem de perda de peso (eixo  $y$ ) em relação à temperatura ou ao tempo (eixo  $x$ ). Balanças de alta precisão são usadas para realizar as medidas, onde o recipiente com a amostra é colocado em um balança analítica localizada dentro de um forno de alta temperatura, que aquece a amostra de acordo com a temperatura programada.



A câmara do forno é alimentada com um gás para fornecer uma atmosfera controlada durante as reações de decomposição. As atmosferas inertes são simuladas quando nitrogênio ou argônio são usados como gás transportador, enquanto que as atmosferas oxidantes são obtidas quando o O<sub>2</sub> é aplicado. Após a degradação, a amostra perde massa, na forma de voláteis e o sensor registra a perda de massa correspondente. [275-277]

Por esta razão, o TGA pode ser aplicado também, como um reator para simular reações de pirólise (condições inertes) ou reações de combustão (condições oxidativas) no âmbito da valorização energética da biomassa. O uso da análise térmica evita os possíveis erros cometidos na análise aproximada e oferece um estudo rápido, efetivo e preciso das amostras, bem como uma redução clara na quantidade de amostra. [70]

O resultado de um experimento termogravimétrico é conhecido como curva termogravimétrica (TG) ou termograma. A primeira derivada de TG é a curva termogravimétrica diferencial (DTG, do inglês *Derivative Thermal Gravimetry*) na qual a presença de um pico corresponde à inclinação descendente máxima no TG. A partir da DTG é possível visualizar o início e o fim de cada evento de perda de massa, indicando o intervalo de temperatura onde ocorre uma reação de decomposição particular. [70, 275,278]

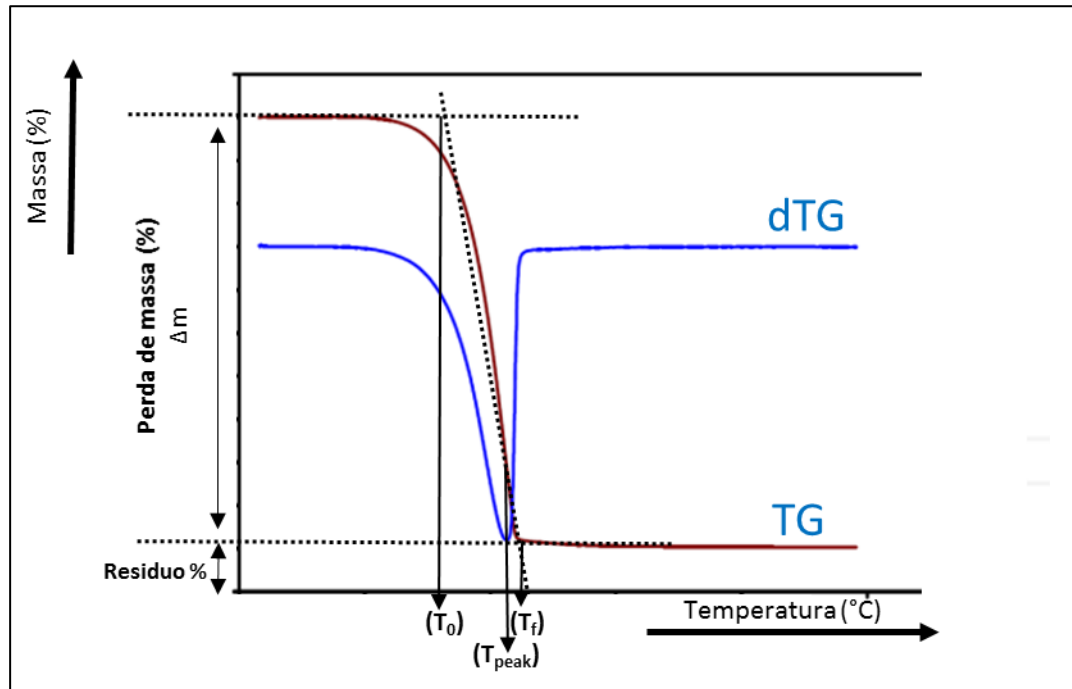
#### 2.7.8.2. Análise dos resultados experimentais da TGA

Para realizar uma caracterização quantitativa da perda de massa com o aumento da temperatura e conseqüentemente, para obter informações imediatas sobre a estabilidade térmica da amostra, é necessário considerar os seguintes parâmetros:

- *Onset* ou temperatura inicial ( $T_0$ ) que indica o início do processo de decomposição e se considera este, o parâmetro chave que descreve a estabilidade térmica do material.
- Temperatura da taxa de decomposição máxima. ( $T_{peak}$ ): corresponde ao ponto de inflexão na curva TG.
- *Endset* ( $T_f$ ): representa a temperatura em que se considera o processo terminado.
- A perda de massa ( $\Delta m$ ): é a quantidade de amostra que se degradou durante o processo de decomposição.

- Resíduo: é a fração de amostra que permaneceu sem reagir depois de finalizado o experimento.

Uma curva típica de TGA e sua derivada DTG, que não se refere à uma amostra específica, são apresentadas na **Figura 8**, assim como a representação gráfica dos parâmetros obtidos das curvas termogravimétricas.



**Figura 8:** Curva típica de TGA (marrom) e sua derivada, DTG (azul). (Adaptado a referência [278])

Em geral, a evolução da decomposição térmica com temperatura pode ser descrita como:

- $T < 150\text{ }^{\circ}\text{C}$  - secagem: corresponde à perda de compostos voláteis no sistema como água, solventes orgânicos ou gases de baixo peso molecular.
- $150^{\circ}\text{C} < T < 350\text{ }^{\circ}\text{C}$  – devolatilização da celulose e hemicelulose: são observados dois picos principais nesta zona que podem ser atribuídos à decomposição de hemicelulose e celulose. Dependendo das condições aplicadas, esses picos serão mostrados mesclados como um único pico, ou aparecerão como um pico principal (celulose) acompanhado de um ombro à uma temperatura ligeiramente mais baixa (hemicelulose).
- Temperatura  $> 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  - devolatilização da lignina e combustão do carvão: uma cauda é geralmente encontrada em altas temperaturas, associada à volatilização de lignina mesmo que o composto seja decomposto durante todo o processo de

aquecimento a uma velocidade lenta. A temperaturas mais elevadas, a cinza restante está sob combustão, o que resulta em um aumento da produção de CO<sub>2</sub>.

Como mencionado anteriormente, a presença de ombros na curva DTG indica que ocorre mais de um processo de decomposição. Para definir as contribuições individuais de cada um dos pseudo-componentes da amostra, a curva DTG pode ser ajustada a uma soma de contribuições por meio da **Equação 13**, (tipo gaussiano):

$$y = \sum_{i=1}^n A_i \cdot \exp\left(-0.5 \cdot \frac{(x - x_{ci})^2}{w_i^2}\right) \quad \text{Equação 13}$$

Onde  $A$ ,  $x_{ci}$  e  $w_i$  são os parâmetros de ajuste.

Os picos deconvolucionados representam os diferentes componentes de uma amostra onde os respectivos processos de perda de cada componente podem ser quantificados através de uma análise cinética detalhada, e parâmetros valiosos relacionados ao processo termoquímico podem ser obtidos, como a energia de ativação, o fator pré-exponencial, o mecanismo e a ordem de reação.

Moliner et al, 2016, estudaram os processos de pirólise e combustão da palha de arroz através da simulação dos processos com análises termogravimétricas não isotérmicas em diferentes taxas de aquecimento, utilizando atmosfera inerte e oxidativa. Os resultados obtidos a partir das medidas de TGA e a metodologia cinética baseada na combinação de métodos iso-conversacionais permitiram descrever matematicamente ambas as reações termoquímicas. Temperaturas operacionais mais baixas e os parâmetros cinéticos mais altos ( $E_a$ ,  $n$ ,  $A$ ) foram necessários para realizar reações de combustão em relação àqueles para a pirólise. Esses resultados serviram como parâmetros iniciais que definir os dois processos termoquímicos em um reator de leito fluidizado. [70]

Apaydin-Varol et al (2014), analisaram as características de degradação térmica e os gases desenvolvidos durante a pirólise da semente de algodão por TGA-FTIR-MS.

Observou-se a partir das curvas TG e DTG que a pirólise da semente de algodão ocorreu em quatro zonas: (i) perda da umidade, (ii) decomposição de hemicelulose, (iii) degradação de celulose e óleo e (iv) decomposição de lignina. As reações de pirólise começaram a 190 °C e desaceleraram em temperaturas superiores a 553 °C. [124]

No estudo de Bok et al. (2012) foram realizadas análises de TGA para a borra residual do café, com objetivo de investigar os efeitos da temperatura no rendimento e qualidade do bio óleo bruto da borra depois do processo de pirólise rápida e concluíram que para obter boa qualidade do bio óleo, a temperatura de pirólise deve ser superior a 400°C. [83]

## **2.8. Técnicas de Análise do Bio-Óleo**

### **2.8.1. Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente (GC×CG)**

Esta técnica baseia-se no acoplamento de duas colunas cromatográficas em série: a primeira coluna (ou primeira dimensão 1D) com tamanho convencional (30 ou 60 m de comprimento) e a segunda coluna (ou segunda dimensão 2D) que deve ser mais curta e com o diâmetro menor, para que o perfil de separação na primeira coluna 1D, seja mantido. As duas colunas são unidas por um modulador, que continuamente coleta estreitas frações eluídas da 1D para reconcentrá-las e transferi-las rapidamente para a 2D. O processo de coleta, das frações eluídas da primeira coluna, reconcentração, transferência e separação na segunda coluna é denominado modulação, que ocorre em um determinado período, chamado período de modulação – PM. Devido ao tempo de separação da segunda dimensão ser muito curto, geralmente de 2 a 10 segundos, a separação na segunda coluna é essencialmente isotérmica. [12,279,280]

O modulador é considerado a parte mais importante da técnica, é responsável por um aumento da relação sinal/ruído (S/N) e um decréscimo dos limites de detecção quando comparado com a 1D-GC. Ao focalizar o efluente proveniente da primeira coluna e introduzir o mesmo na segunda dimensão, deve fazê-lo em uma frequência correta de amostragem para que a resolução cromatográfica encontrada na primeira separação seja mantida. Uma amostragem de 3 a 4 fatias por pico proveniente da primeira dimensão é ideal para manter o perfil de separação obtido na primeira coluna. [12,279,280]

O termo “abrangente” é utilizado para designar que todo efluente da primeira dimensão ou uma parte representativa do mesmo seja introduzido na segunda dimensão, sem perda das características da separação na primeira coluna. [279,280,282]

Os mecanismos de separação das duas colunas são independentes (ortogonais), logo, as colunas devem ter fases estacionárias diferentes, permitindo que a separação

obtida na primeira coluna seja melhorada na segunda. Normalmente é utilizada uma coluna apolar, ou de baixa polaridade na primeira dimensão, onde vai ocorrer separação por ponto de ebulição, e uma coluna polar na segunda dimensão, onde a separação ocorre por polaridade. [280,282]

Em geral GCxGC apresenta muitas vantagens em relação à 1D-GC, entre elas se destaca: um aumento da detecção de picos, o que gera uma melhor resolução, não apenas entre analitos, mas também entre os mesmos e a matriz de origem; um aumento na detectabilidade, devido ao estreitamento das bandas cromatográficas decorrentes da modulação, também pode ser considerado vantajoso; um aumento na sensibilidade e a geração de cromatogramas estruturados que facilitam a identificação de compostos desconhecidos. [12,282]

Na representação gráfica da GCxGC, o registro do sinal do detector em função do tempo é uma sequência contínua dos cromatogramas curtos para cada fração eluída na segunda dimensão. Dando seguimento a esses registros digitalizados associados ao período de modulação, são construídos os gráficos tridimensionais do sinal do detector versus tempo de retenção na primeira dimensão ( $^1t_R$ ) eixo x, versus tempo de retenção na segunda dimensão ( $^2t_R$ ) eixo y, e um terceiro eixo z representa a intensidade do sinal gerado pelo detector. [282]

A **Figura 9** apresenta o processo de aquisição de dados GCxGC que pode ser observado utilizando como exemplo um pico largo, que corresponde a três analitos não separados na primeira dimensão (A). Esta banda é amostrada e injetada na segunda coluna na forma de pulsos estreitos e periódicos pelo modulador.

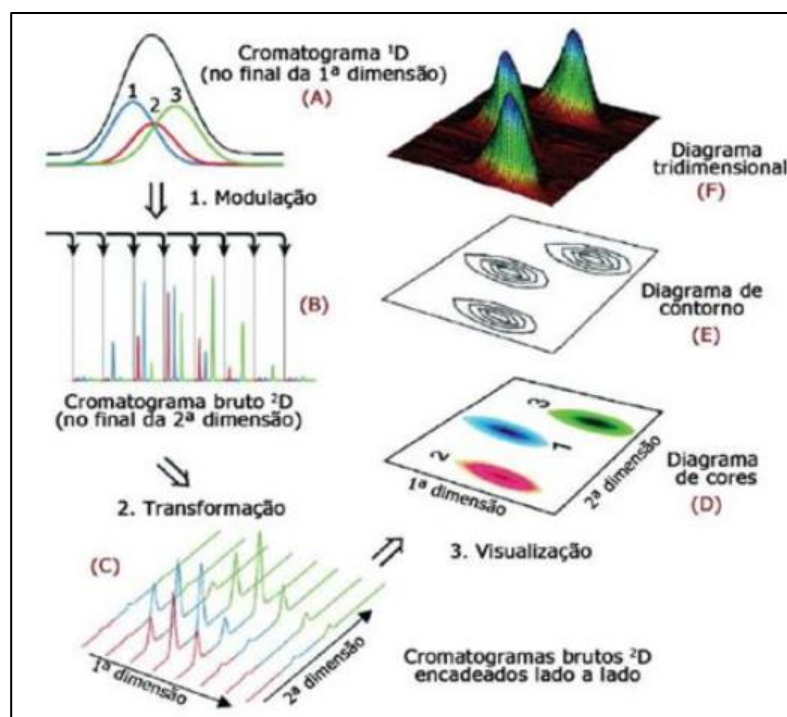


Figura 9: Representação esquemática do registro dos dados obtidos por GCxGC (adaptado de Moraes, 2011[282])

Cada pico eluído da primeira coluna é fatiado de três a quatro vezes ou mais, dependendo da demanda analítica em um sistema cromatográfico, o que resulta na formação de no mínimo, três cromatogramas consecutivos da separação ocorrida na segunda dimensão (B). Cada cromatograma individual da segunda dimensão é fatiado e disposto lado a lado (C) e, através do software, ocorre a transformação dos dados brutos em diagramas bidimensionais ( $1^{\text{a}}t_R \times 2^{\text{a}}t_R$ ) (D e E) a partir deles é gerado o diagrama tridimensional (F). A altura dos picos do diagrama tridimensional é representada por linhas de contornos (E) ou por uma escala de cores (D), em diagramas bidimensionais. A técnica GCxGC permite a utilização de diferentes detectores para separação e identificação de compostos. O TOFMS (detector de espectrometria de massas por tempo de voo, do inglês *Time Of Flight Mass Spectrometry*) tem sido o sistema de detecção muito utilizado para a análise de bio-óleos.

A eficiência é devida a possibilidade de obtenção de mais de 100 espectros de massas por segundo, sendo esta uma taxa de aquisição compatível com a rapidez de separação da segunda coluna também por apresentar vantagem de produzir espectros onde a totalidade de íons é coletada ao mesmo tempo, garantindo que todas as razões dos íons sejam constantes ao longo do pico cromatográfico. [12,279,282]

Os analisadores do tipo TOFMS são baseados no fato de que após aceleração uniforme na fonte iônica, os íons chegam ao detector numa razão inversamente proporcional à sua massa, podendo-se medir a intensidade de todos os picos de razão massa/carga ( $m/z$ ) (na faixa de massas previamente selecionadas). [282] Recentemente, Torri et al. (2016) descreveram a aplicação do GCxGC à caracterização de bio-óleo de resíduos da indústria madeireira, que provou ser vantajoso para uma caracterização mais completa de bio-óleos e forneceu separação e identificação de HPA's tóxicos que podem co-eluir em 1D-GC e acabar como uma identificação errônea. [283]

Moraes et al., (2012) aplicaram o (GCxGC/TOFMS) na identificação de mais de 120 compostos no bio óleo produzido pela pirólise da palha de cana de açúcar brasileira e a técnica foi fundamental para uma maior compreensão da composição do bio-óleo, uma vez que a amostra é composta por uma mistura complexa de compostos químicos (com grande quantidade de isômeros). [284]

Silva et al (2014) identificaram 408 compostos em amostras de bio-óleo da torta da semente de mamona analisados por GCxGC/TOFMS. [285]

Tessarolo et al., (2013) estudaram a composição do bio-óleo de resíduos de processo de óleo de palma e madeira de pinheiro, e muitos picos foram detectados para as amostras por GC/MS (~166 e 129), mas 631 e 857 foram detectados por GCxGC/TOFMS, respectivamente. As análises GCxGC/TOFMS indicaram que as principais classes de componentes (analitos > 0,5% de área relativa) nas duas amostras de bio-óleo são cetonas, ciclopentenonas, furanonas, furanos, fenóis, benzenodióis, metoxi e dimetoxifenóis e açúcares. [286]

Lazzari et al., (2015) descreveram a caracterização do bio-óleo de resíduos de sementes de manga (tegumento e amêndoa) utilizando os índices de Van den Dool e Kratz LTPRI para identificação dos compostos, e um total de 108 e 120 compostos foram encontrados respectivamente. [287]

## 2.8.2. Índices de Retenção

Apesar das técnicas cromatográficas serem poderosas ferramentas para a análise qualitativa, muitas vezes as bibliotecas utilizadas podem não ser completas ou eficientes para caracterizar completamente alguns compostos.

Sendo assim, o índice de retenção pode auxiliar neste propósito, evitando uma identificação equivocada. O índice de retenção de um componente é um número, obtido por interpolação, relacionando o tempo de retenção do componente em estudo com o tempo de retenção dos padrões (geralmente hidrocarbonetos). [288]

O índice de retenção baseia-se na comparação dos tempos de retenção de série homologas (hidrocarbonetos lineares, ésteres metílicos de ácidos graxos, álcoois, entre outros) com os compostos tentativamente identificados na amostra. Tal comparação é realizada através de fórmulas matemáticas que intercalam os analitos de interesse com a série homóloga previamente escolhida. [289]

O uso de índices de retenção foi desenvolvido originalmente por Kovats para análise isotérmica e modificado por Van Den Dool e Kratz para a análise com programação linear de temperatura (LTPRI do inglês *Linear Temperature Programmed Retention Indexes*). [290]

Os usuários de GC-MS tendem frequentemente a confiar simplesmente na biblioteca de espectro de massas na identificação de compostos, mas devido à complexidade das matrizes e à ineficiência nas técnicas de extração, ao usar o LTPRI este processo é bastante aprimorado. [288,290]

O LTPRI é calculado pela **Equação 14**:

$$LTPRI = 100n + 100 \left[ \frac{R_{T(i)} - R_{T(n)}}{R_{T(n+1)} - R_{T(n)}} \right] \quad \text{Equação 14}$$

Onde  $R_T$  é o tempo de retenção, o símbolo  $i$  representa o analito,  $n$  é o número de átomos de carbono do alcano inferior retida padrão e  $n + 1$  é o número de átomos de carbono do alcano normal que elui após o analito  $i$ . [288]

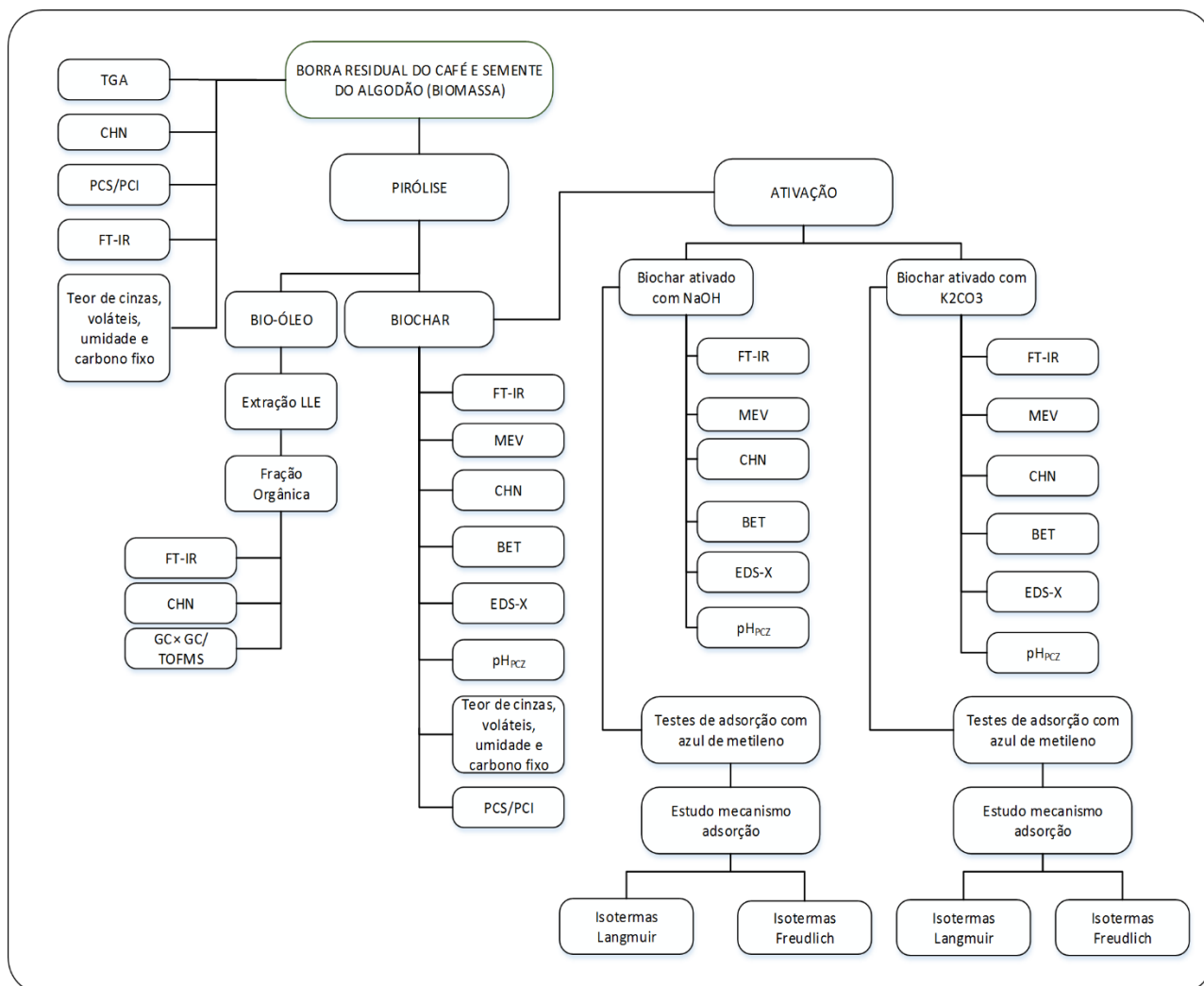
Von Muhlen et al. (2011) estabeleceram alguns parâmetros importantes na adaptação dos índices de retenção com programação linear de temperatura, usados há muito tempo em 1D-GC, para o sistema GCxGC, com aproximações muito eficientes. [291]



## **3. PARTE EXPERIMENTAL**

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

As amostras de resíduo de café e semente de algodão (biomassas) e os produtos líquidos (bio-óleo) e sólidos (biochar) provenientes do processo de pirólise rápida foram caracterizadas por várias técnicas, que são apresentadas no Fluxograma da **Figura 10**.



**Figura 10: Fluxograma do procedimento experimental desenvolvido. Abreviações desse fluxograma estão listadas no índice de abreviaturas e siglas (pág. xvii)**

#### 3.1. Materiais

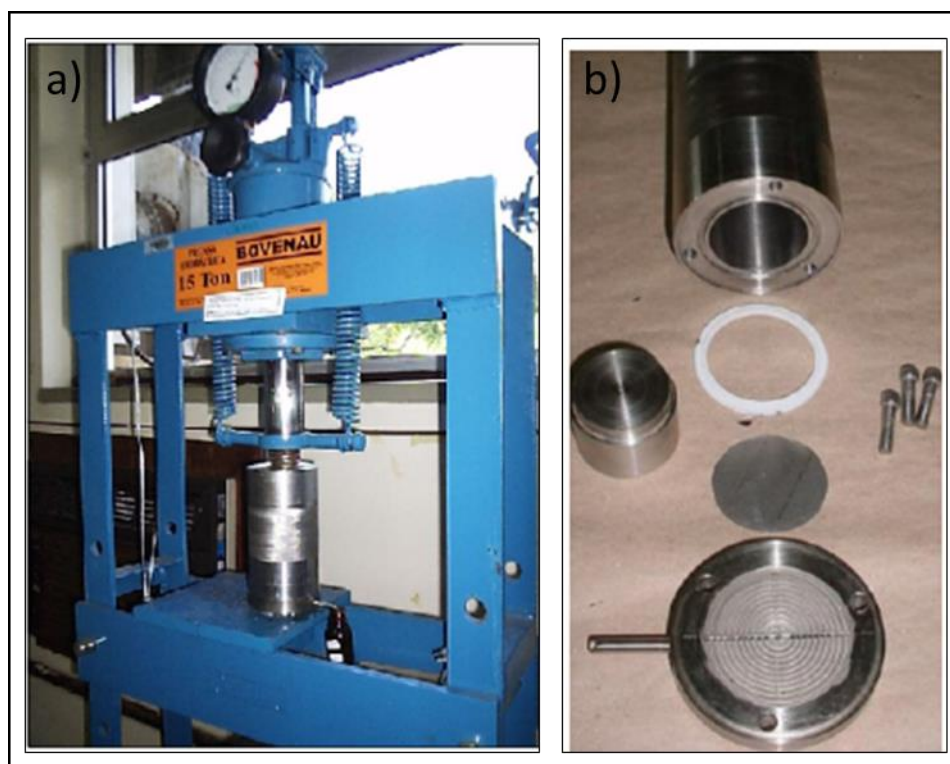
A borra residual do café foi cedida pela cafeteria da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Campus do Vale, Porto Alegre, Brasil. Este material é o resíduo resultante da preparação da bebida de café através da filtragem do pó de café com água quente (~80 °C), a borra residual do café foi previamente seca à temperatura ambiente e após a saída do excesso de umidade, foi seca em estufa a 105 °C por 2h.

A semente de algodão foi cedida pela Fazenda Planalto, Costa Rica, Mato Grosso do Sul, Brasil. A semente é o resíduo proveniente do beneficiamento do algodão para a produção da fibra para indústria têxtil. Antes de realizar a pirólise, as sementes foram prensadas para remover o excesso de óleo.

### 3.2. Prensagem da Semente e Algodão

A prensagem da semente foi realizada em uma prensa Bovenau, com uma capacidade máxima de 15 toneladas (neste trabalho foram utilizadas 11 toneladas), onde a célula extratora foi confeccionada na oficina mecânica do Instituto de Química da UFRGS. Para extração, foram utilizados 50 g de semente de algodão sem tratamento prévio, que permaneceu na prensa por 72 horas, com pressão constante de 11 toneladas. [292]

A **Figura 11 (a, b)** apresenta uma foto do sistema de extração por prensagem utilizado neste trabalho, bem como o detalhe da célula extratora. Após a extração, o óleo foi acondicionado em um frasco âmbar e o a torta residual da extração separada para a realização do processo de pirólise.

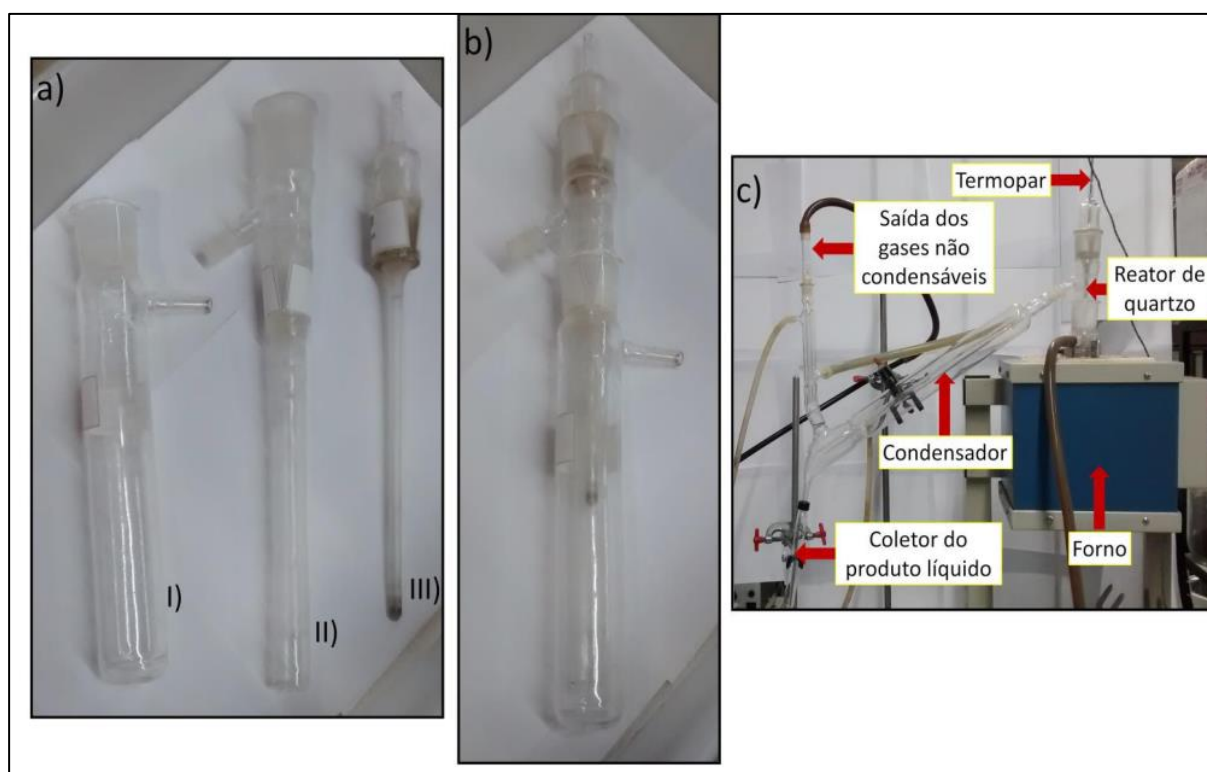


**Figura 11:** Foto do equipamento para extração do óleo da semente algodão: (a) Prensa mecânica utilizada para extração do óleo da semente de algodão (b) Detalhe da célula extratora.

### 3.3. Processo de Obtenção de Bio-Óleo e Biochar: Pirólise Rápida.

No processo de pirólise das biomassas, foi utilizado um forno de modelo tubular, com dimensões de 40 mm de diâmetro e 200 mm de comprimento, potência de 1,7 KW, voltagem de 220 V e temperatura máxima de 1050 °C. As paredes do forno são feitas de ferro, com revestimento térmico e o dispositivo possui opções para trabalhar com dois medidores de temperatura, um localizado no forno e o outro na parte interna do reator (termopar). O reator utilizado foi de leito fixo, confeccionado em quartzo e com alimentação por batelada. O reator foi conectado a um condensador de vidro cuja água é resfriada (abaixo de 0 °C) e circula para garantir o esfriamento efetivo e a condensação do produto líquido formado. O forno de pirólise, bem como o reator e o condensador, foi construído no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

O processo de pirólise foi conduzido em escala de bancada como pode ser visto na **Figura 12 (a, b, c)** onde sistema completo de pirólise pode ser visualizado.



**Figura 12: Reator de pirólise utilizado neste estudo. a) Partes do reator de quartzo: I) parte externa (entrada do gás inerte), II) compartimento onde fica a amostra, III) compartimento do termopar; b) Reator de quartzo; c) Esquema completo do forno de pirólise. Adaptado a referência [293]**

Para os ensaios de pirólise, foram colocados 10 g de amostra no reator, que foram aquecidos a uma taxa de  $100\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até a temperatura final de pirólise que se estabeleceu para cada biomassa, permanecendo nesta temperatura durante 15 minutos.

O fluxo de nitrogênio foi mantido em  $100\text{ mL min}^{-1}$ . As condições utilizadas na pirólise foram baseadas em pesquisa na literatura e principalmente nos resultados da análise termogravimétrica (TGA) realizada previamente para os materiais estudados. Os parâmetros ideais para cada biomassa, foram estabelecidos para obtenção do maior rendimento para os produtos sólido e líquido da pirólise. O processo de pirólise durou aproximadamente 45 minutos. O produto líquido foi coletado em um frasco, previamente pesado, acoplado ao final do condensador. A fração do produto líquido que permanece na parede do condensador foi removida com diclorometano e após evaporação do solvente, esta fração também foi pesada e adicionada à massa do produto líquido no frasco de coleta. O produto da combinação destas duas frações foi denominado bio-óleo bruto, sendo constituído por uma mistura heterogênea, composta por uma fração aquosa e uma orgânica. No final do processo, o produto sólido foi removido e resfriado até a temperatura ambiente para posterior pesagem em balança analítica (Modelo AR 2140, OHAUS) e cálculo do rendimento.

Os bio-óleos brutos obtidos da pirólise foram submetidos a um processo de isolamento da fração orgânica mediante sucessivas extrações líquido-líquido LLE, do inglês *Liquid-Liquid Extraction*) utilizando-se diclorometano como solvente extrator.

Para extração, foram adicionados 5 mL de diclorometano (grau analítico, Merck®, Darmstadt, Alemanha) à amostra que foi agitada manualmente por cerca de 2 min, após a decantação a fração orgânica foi removida, a qual foi filtrada em um funil de vidro, com sulfato de sódio anidro (grau analítico, Merck®, Darmstadt, Alemanha), (ativado previamente em forno a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por 12 h) para remoção da água residual e lâ de vidro. Este procedimento de extração foi realizado em triplicata. Posteriormente o solvente presente no total da fração orgânica foi removido por evaporação à temperatura ambiente, e foram obtidas a fração orgânica (bio-óleo anidro) e fração aquosa. O cálculo do rendimento, tanto para o bio-óleo anidro, quanto para o resíduo sólido foi realizado através da **Equação 15**.

$$\text{rendimento (\%)} = \frac{\text{massa do produto da pirólise (g)} \times 100}{\text{massa de amostra (g)}} \quad \text{Equação 15}$$

Os procedimentos de pirólise foram realizados em triplicata, sendo possível calcular o erro experimental. A extensão desse erro é importante para prever se há efeitos significativos devido à mudança de parâmetros no processo.

A eficiência do processo foi definida com a condição que produziu a maior quantidade de bio-óleo e biochar.

### **3.4. Caracterização da Biomassa e Produtos do Processo de Pirólise**

#### **3.4.1. Análise Imediata**

Estas análises indicam o teor de umidade (água), carbono fixo, voláteis e cinzas em uma determinada amostra. Para realização das análises para biomassa e biochar (sem ativação) foram seguidos os seguintes métodos padrões para biocombustíveis sólidos:

-Norma espanhola para determinação do conteúdo de umidade para biocombustíveis sólidos. Método de secagem em estufa. UNE-EN ISO 18134-1/18134-2/18134-3:2015. [247]

-Norma espanhola para determinação do conteúdo de cinzas para biocombustíveis sólidos. UNE-EN ISO 18122:2015. [248]

-Norma espanhola para determinação do conteúdo de matéria volátil UNE-ISO 18123:2015. [249]

##### **3.4.1.1. Determinação do Teor de Umidade**

Para determinação da umidade, primeiramente uma barca de cerâmica vazia foi pesada, e posteriormente foram adicionados 30 g de amostra que foram colocados em um forno a 105 °C durante 60 minutos. Após 60 minutos, a amostra foi misturada com uma espátula, para homogeneização e deixada mais 60 minutos no forno. A amostra foi removida e pesada ainda quente, para evitar alterações na umidade devido à natureza higroscópica das amostras. Este processo foi repetido até um peso constante ser atingido.

Por diferença de massa, foi obtida a porcentagem de umidade na amostra, através da **Equação 16**:

$$H(\%) = \frac{m2 - m3}{m2 - m1} \cdot 100 \quad \text{Equação 16}$$

Onde,  $m1$ = peso barca de cerâmica vazia e seca,  $m2= m1 + 30g$  de amostra e  $m3$ = representa o peso de  $m2$  depois de retirado da estufa.

#### 3.4.1.2. Determinação de Cinzas

Para determinação do teor de cinzas, a barca de cerâmica vazia foi colocada em uma mufla a 550°C durante 60 min. Após este tempo a barca foi removida da mufla para o resfriamento. Depois de 10 minutos a barca foi colocada em um dessecador até atingir a temperatura ambiente. Em seguida, foram pesados 1 g de amostra, previamente seca (no ensaio de umidade). A amostra então foi introduzida na mufla com o seguinte programa: aquecimento até 250 °C em um período de 30 a 50 minutos (de 4,5 °C min<sup>-1</sup> a 7,5 °C min<sup>-1</sup>), esta temperatura foi mantida por 60 minutos. Em sequência a mufla foi aquecida até 550 °C durante 30 minutos (a 10 °C min<sup>-1</sup>) e esta temperatura foi mantida durante mais 120 min.

A barca foi retirada da mufla para resfriamento durante 10 min e imediatamente foi introduzida em um dessecador até alcançar a temperatura ambiente. A barca foi pesada quando a temperatura ambiente foi alcançada e o teor de cinzas foi calculado de acordo com a **Equação 17**:

$$C(\%) = \frac{m3 - m1}{m2 - m1} \cdot 100 \cdot \frac{100}{100 - H} \quad \text{Equação 17}$$

Onde  $m1$ = barca de cerâmica vazia,  $m2= m1+1g$  de amostra (previamente seca) e  $m3$ = peso da barca de cerâmica com a amostra à temperatura ambiente, depois de retirada da mufla e  $H$  = teor de umidade obtido para o material.

### 3.4.1.3. Determinação de Voláteis

A determinação do teor de voláteis foi realizada primeiramente aquecendo a mufla até 900 °C, posteriormente a barca de cerâmica vazia foi introduzida na mufla durante 7 minutos, após este tempo a barca foi retirada da mufla para resfriamento durante 10 minutos e posteriormente foi colocada em um dessecador, até atingir a temperatura ambiente e o peso foi anotado. Foram pesados 1 g da amostra natural (sem secagem previa). A amostra foi colocada na barca de modo que cobrisse todo o fundo e rapidamente foi colocada a tampa da barca, para evitar qualquer contato com o ar. A mufla não foi equipada com sistema de vácuo, porém durante o aquecimento, criou-se um vácuo parcial que dependeu em certa medida do fluxo de ar que ingressa para o interior da mufla no momento da introdução da amostra.

A barca com a amostra foi introduzida na mufla a 900°C durante 7 minutos. Após este tempo a barca foi retirada da mufla para resfriar durante 10 min e em seguida foi colocada no dessecador até alcançar a temperatura ambiente e então o peso foi anotado.

Este é um teste empírico, e para garantir resultados reprodutíveis, é importante controlar adequadamente a taxa de aquecimento, a temperatura final e a duração total.

Se utilizou a **Equação 18** para calcular o teor de matéria volátil:

$$V(\%) = \left( \frac{100(m_2 - m_3)}{m_2 - m_1} - H \right) \cdot \frac{100}{100 - H} \quad \text{Equação 18}$$

Onde,  $m_1$ = barca de cerâmica vazia e seca,  $m_2$ =  $m_1$ +1g de amostra sem secagem prévia e  $m_3$ = barca de cerâmica com a amostra em temperatura ambiente, depois de permanecer 7 minutos na mufla a 900 °C.

### 3.4.2. Análise Elementar

Foram realizadas análises elementares para as amostras de biomassa, bio-óleo e biochar (ativado e não ativado), para a borra residual do café e semente de algodão.

As análises foram realizadas no centro de Espectroscopia Atômica da Universidade de Valencia, Valencia, Espanha. Foi utilizado um equipamento da marca



CE Instruments CHNS1100. A finalidade desta análise foi determinar o teor de Carbono, Nitrogenio, Hidrogenio e Enxofre nas amostras.

### 3.4.3. Determinação do Poder Calorifico Superior (PCS) e Inferior (PCI)

No presente estudo foi realizado o cálculo do PCS e PCI utilizando a equação proposta por Channiwala e Parikh (2002), [254] com objetivo de verificar possíveis aplicações da biomassa e biochar como fonte de energia térmica.

O cálculo do PCS e PCI foi realizado para a biomassa e biochar, utilizando os respectivos dados obtidos na análise elementar, teor de carbono (%C), nitrogênio (%N), hidrogênio (%H) e enxofre (%S) e o valor do teor de cinzas (%A) obtidos nas análises imediatas. A **Equação 8** (*item 2.7.2.1 da Revisão da Literatura*) foi usada para o cálculo do PCS.

Após obter o valor do Poder Calorifico Superior, foi possível realizar o cálculo do Poder Calorifico Inferior, uma vez que este cálculo se refere a quantidade de calor liberado quando se produz a combustão completa de um combustível, descontando o valor do calor de vaporização da água presente. A **Equação 9** (*item 2.7.2.1 da Revisão da Literatura*) foi usada para o cálculo do PCI.

### 3.4.4. Análise Termogravimetrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas para caracterizar os processos térmicos de decomposição das biomassas, assim como o comportamento pirolítico para determinação da faixa de temperatura onde ocorre a principal perda de massa.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento Mettler Toledo TGA/SDTA 851 (Columbus OH) módulo, no laboratório de Degradação e Reciclagem de Materiais Poliméricos (DREMAP) na Universidad Politécnica de València (UPV), València, Espanha.

As amostras com aproximadamente 7 mg foram aquecidas em um suporte de alumina com capacidade de 70  $\mu\text{L}$ . Os experimentos foram realizados na faixa de temperatura de 25  $^{\circ}\text{C}$  a 800  $^{\circ}\text{C}$  com taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Todas as amostras foram analisadas com fluxo constante de 50mL  $\text{min}^{-1}$  de gás Argônio. Os experimentos foram realizados em triplicata e a média entre estes valores foram consideradas como valores representativos. O tratamento dos dados foi realizado com ajuda do software Stare 9.10 de Mettler Toledo.

#### 3.4.5. Análise por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR)

A análise na região do infravermelho foi utilizada para investigar os principais grupos funcionais presentes na superfície das amostras de biomassa, bio-óleo, biochar (ativado e não ativado). A análise foi realizada em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier do modelo Cary 630 FTIR (Agilent Technologies) no modo ATR. As amostras foram analisadas em um amplo espectro de número de onda ( $400\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ ) com número de escaneamentos igual a 32 e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . As análises foram realizadas no laboratório do Departamento de Química Analítica da Universidade de València, Burjassot, Espanha.

#### 3.4.6. Determinação do pH no Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )

O pH no ponto de carga zero  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  foi determinado de acordo com o método proposto por Noh e Schwarz (1989) com modificações do método proposto por Reymond (1999) [271,272]. Foram realizadas as medições em um medidor de pH HACH *Sension*<sup>+</sup> PH1 DL Portable pH Meter (GB-Manchester).

Foram introduzidas 100 mg da amostra seca (biochar) em frascos de vidro de 20 mL e a cada frasco foram adicionadas a quantidade determinada de água Mili-Q, para obter uma razão mássica de 10, 8, 6, 4, 2% biochar/água.

As amostras foram mantidas sob agitação contínua, em temperatura constante de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O pH das soluções foi medido depois de 24 h de contato, tempo suficiente para se alcançar o equilíbrio de pH em todas as amostras. Para cada material foi construída uma curva com o valor do pH da suspensão em equilíbrio em função da fração mássica de sólido.

Foi considerado que o valor de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  dos materiais foi o valor do pH da suspensão que possui a maior fração de sólido, que ocorre quando a evolução do pH com a concentração de sólidos é menor, ou seja, o pH de equilíbrio no patamar da curva corresponde ao  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  da amostra.

#### 3.4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectrometria de Dispersão de Raios X (EDS).

O estudo e caracterização da morfologia superficial do biochar do resíduo de café e da semente de algodão foi realizado, antes e depois dos processos de ativação, por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e através da análise da espectrometria de

dispersão de raios-X (EDS), o mapeamento elementar da superfície dos materiais foi realizado e também uma leitura quantitativa dos elementos químicos presentes. As análises foram realizadas no centro de microscopia eletrônica da Universidade de Valência, Burjassot, Espanha, em um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo (FEG), HITACHI, S-4800, utilizando uma voltagem de aceleração de 10 kV e magnificações no intervalo de 100 a 6000 vezes.

Antes de proceder às análises, as amostras foram fixadas em fita de carbono e passaram por um processo de revestimento (metalização) com ouro e platina por 3 min para obtenção de maior condutividade elétrica na superfície das amostras.

### **3.5. Ativação Química do Biochar**

A ativação química do biochar da borra residual de café e da semente de algodão foi realizada, por dois processos distintos, para posterior avaliação do método mais eficaz para cada material.

#### **3.5.1. Ativação do Biochar com Solução Alcalina de Hidróxido de Sódio (NaOH)**

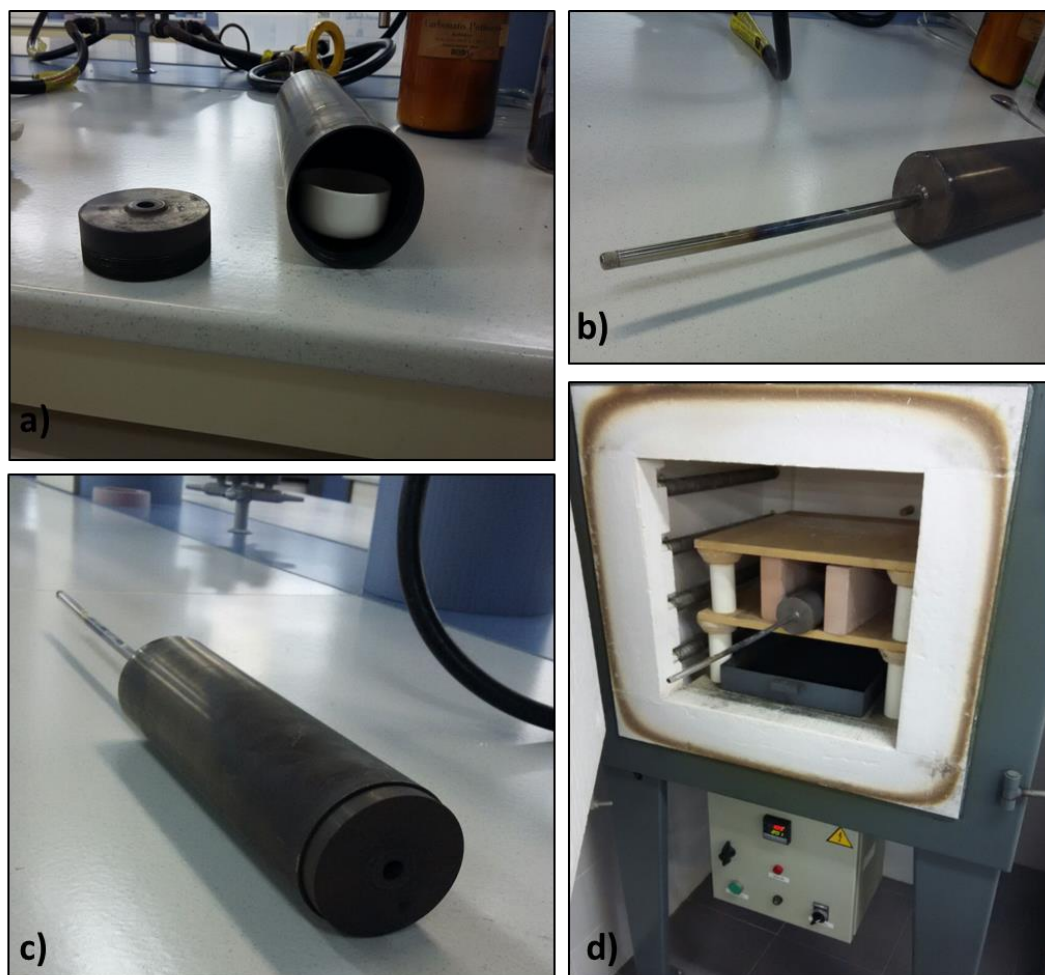
O processo de ativação do biochar com solução alcalina foi realizado adicionando-se 2 g de biochar com 500 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH, 99% de pureza, Sigma Aldrich, Seelze/Alemanha)  $2 \text{ mol L}^{-1}$  e mantidos sob agitação durante 2 h. A suspensão foi então filtrada e o material recuperado com papel de filtro qualitativo. Depois de filtradas as amostras foram lavadas com água deionizada e a suspensão foi agitada várias vezes até o pH do filtrado permanecer estável. O material foi então filtrado e seco durante 12 h em estufa a  $105 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . O processo de ativação com hidróxido de sódio foi baseado na metodologia proposta por Jin et al. 2014. [193]

#### **3.5.2. Ativação do Biochar em Atmosfera Inerte com Carbonato de Potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )**

A ativação do biochar por este método, foi realizada de acordo com os seguintes passos: O biochar foi colocado em contato com o produto ativador químico, carbonato de potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 99% de pureza, Sigma Aldrich, Seelze/Alemanha) na proporção de mássica de 1:3 de biochar/carbonato em uma cápsula de porcelana. Na sequência, a mistura na cápsula foi introduzida em um reator de aço inoxidável tubular horizontal,

que está representado pela **Figura 13 (a, b, c, d)** que foi construído na oficina mecânica da Universidade de Valencia, Burjassot, Espanha.

Depois da introdução da cápsula com a amostra **Figura 13 (a)** o reator foi fechado e então inserido em um forno mufla (**Figura 13 (d)**) para iniciar o aquecimento. O reator possui em uma das extremidades, um tubo de aço inoxidável em menor proporção, para a entrada do gás nitrogênio, **Figura 13 (b, c)** e na outra extremidade, possui uma tampa-rosca com uma pequena abertura para saída dos gases e manutenção do fluxo contínuo de gás. A temperatura do forno mufla foi elevada a uma taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até a temperatura final de  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , permanecendo nesta temperatura durante 2 horas, com fluxo contínuo de gás nitrogênio de  $5\text{ mL s}^{-1}$ .



**Figura 13: Fotos ilustrativas das etapas da produção do biochar ativado, (a) cápsula de porcelana com amostra, introduzida no reator tubular de aço inoxidável, (b) e (c) detalhe das extremidades do reator (d) reator introduzido no forno mufla para o aquecimento.**

Após o processo de ativação, foram realizadas as etapas de resfriamento, lavagem com água deionizada até pH 7 e secagem do material em estufa a 105 °C por 12 horas.

O processo de ativação com atmosfera inerte e carbonato de potássio, foi baseado na metodologia proposta por Oliveira (2016) e Galhetas (2014), com realização de algumas modificações. [81,294] Esta metodologia de ativação também foi aplicada nos estudos de Onorevoli (2016) e da Silva (2016). [295,296]

### **3.6. Obtenção das Isotermas de Adsorção de N<sub>2</sub> - BET**

Para a determinação das características físicas da superfície dos biochar, as áreas específicas foram estimadas utilizando o método BET (Brunauer, Emmett e Teller) e a distribuição de tamanho de microporos, utilizando o método DFT (Density functional Theory). [231,232]

Para a caracterização da superfície, 50 mg da amostra foram previamente degaseificadas à temperatura ambiente, sob vácuo, durante 30 h e as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas na temperatura de ebulição do nitrogênio, medido automaticamente no Equipamento Micromeritics Tristar II Kr 3020 (Micromeritics, Alemanha). Com os dados de adsorção de N<sub>2</sub>, foi avaliada a área superficial, porosidade e volume dos poros dos materiais antes e depois da ativação.

#### **3.6.1. Isotermas de Adsorção Empregando o Corante Catiônico Azul de Metileno**

Para aplicação dos biochars ativados em processos de adsorção, o conhecimento da cinética do processo e a obtenção de resultados de equilíbrio é essencial. [297] Cada biochar possui características particulares e ao passar por processos de ativação, apresentam comportamentos diferentes em função do tempo de contato adsorbato/adsorvente, concentração e quantidade do adsorvente. Em função disso os parâmetros utilizados para os estudos de cinética, foram distintos para cada biochar, assim como para os diferentes processos de ativação aplicados.

Uma solução padrão estoque do corante catiônico azul de metileno foi preparada, na concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup>. Uma curva analítica de calibração (curva padrão) foi construída utilizando soluções entre 0,5 - 10 mg L<sup>-1</sup> preparados a partir da solução padrão estoque.

Para os estudos de cinética, foram utilizadas 5 mg dos biochars que foram ativados com atmosfera inerte e carbonato de potássio, e 10 mg dos biochars ativados com solução de NaOH. Os seguintes parâmetros foram aplicados para cada material:

*Para o biochar da borra residual do café ativado com solução de NaOH 2 mol L<sup>-1</sup>:* foram utilizadas concentrações de 10, 45, 55 mg L<sup>-1</sup>, e as amostras foram coletadas em 30, 60, 120, 180, 300, 720 minutos.

*Para o biochar da borra residual do café ativado com atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) e carbonato de potássio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>):* foram utilizadas concentrações mais altas, de 350, 400 e 450 mg L<sup>-1</sup>, e as amostras foram coletadas em 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 minutos.

*Para o biochar da semente de algodão ativado com solução de NaOH 2 mol L<sup>-1</sup>:* foram utilizadas concentrações de 10, 35, 45 mg L<sup>-1</sup>, e amostras foram coletadas em 60, 120, 240, 300, 720 e 1440 min.

*Para o biochar da semente de algodão ativado com atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) e carbonato de potássio:* as concentrações utilizadas foram de 350, 400, 450 mg L<sup>-1</sup> e as amostras foram coletadas em 30, 60, 90, 120, 150, 180, 380 e 480 min.

Os biochars ativados foram deixados em contato com 4 mL das soluções do corante azul de metileno, com as concentrações na faixa de 10 a 450 mg L<sup>-1</sup>, como descrito, estipulados para cada material. As soluções de azul de metileno foram preparadas a partir da diluição da solução estoque em água destilada antes de cada teste de adsorção. Os testes foram realizados em frascos de vidro de 5 mL, cobertos com tampa rosca e papel alumínio, para evitar a fotodegradação do azul de metileno. As amostras foram colocadas em uma placa agitadora Heidolph, sob agitação constante de 700 rpm à temperatura ambiente (25 °C) pelo período determinado para cada material, na faixa de 30 min a 24 h.

Em seguida, o material foi centrifugado e a concentração remanescente do adsorvato (corante azul de metileno), foi determinada utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (Cary-60, Agilent Technologies), no comprimento de onda de 665 nm, que se refere ao comprimento de onda máximo absorvido na região do UV-Vis para o corante azul de metileno. Após as medidas no equipamento calculou-se a concentração através da equação da reta da curva de calibração (0 a 10 mg L<sup>-1</sup>) construída para o azul de metileno, obedecendo a lei de Lambert-Beer.

O estudo da adsorção de equilíbrio para construção das isotermas, foi realizado com as mesmas quantidades de biochar ativado para cada material, descritas

anteriormente e 4 mL de solução de azul metileno com diferentes concentrações para cada biochar.

Para o biochar da borra residual do café e semente de algodão, ativados com solução alcalina (NaOH) as concentrações das soluções utilizadas foram de 15, 25, 35, 45, 55 e 75 mg L<sup>-1</sup>, que permaneceram sob agitação de 700 rpm por 120 min e 720 min, respectivamente (tempo de equilíbrio selecionado devido aos resultados dos estudos de cinética).

Para os biochars ativados com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e atmosfera inerte, as concentrações utilizadas foram de 250, 300, 350, 400 e 450 e o tempo de equilíbrio selecionado para o biochar ativado da borra residual do café foi de 150 min e para o biochar ativado da semente de algodão, 180 min.

As concentrações residuais do adsorvato, para cada material, também foram analisadas em espectrofotômetro UV-Vis, no comprimento de onda de 665 nm e calculadas de acordo com a equação da reta de calibração de azul de metileno e obedecendo a lei de Lambert-Beer.

A capacidade máxima de adsorção, foi calculada através da **Equação 1**, descrita no *item 2.5.1*, utilizando a concentração calculada após o tempo de equilíbrio selecionado e os parâmetros utilizados para cada material.

Os resultados obtidos nos testes de adsorção foram ajustados aos modelos matemáticos de Langmuir pela **Equação 2** e Freundlich pela **Equação 5**, descritas nos *itens 2.5.1.1 e 2.5.1.2*. [192,226,236]

### **3.7. Caracterização do Bio-Óleo Obtido da Pirólise da Borra Residual do Café e Semente de Algodão**

#### **3.7.1. Caracterização do Bio-óleo por GC×GC/TOFMS**

O bio-óleo que apresentou maior rendimento no processo de pirólise, para as duas biomassas, foi caracterizado por cromatografia gasosa bidimensional abrangente, com detector de espectrometria de massas por tempo de voo (GC×GC/TOFMS), com a finalidade de identificar os compostos químicos, não identificados por GC/MS, devido à menor capacidade de picos e resolução. O equipamento usado foi Agilent 6890N/PEGASUS IV LECO, com injetor tipo split/splitless e modulador criogênico com quatro jatos (quadriJet), resfriado por nitrogênio líquido e amostrador automático CTC-CombiPal CTC Analytics. Um conjunto convencional de colunas foi utilizando, composto

por uma coluna DB-5 (5%-fenil-95%-dimetil polisiloxano), com 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura de fase estacionária (Ohio Valley Specialty Company, USA) na primeira dimensão e uma coluna capilar DB-17MS (50%-fenil-50%-dimetil polisiloxano), com 2,15 m de comprimento, 0,18 mm de diâmetro interno e 0,18  $\mu\text{m}$  de espessura de fase estacionária, adquirida da Agilent Technologies - J&W Scientific (Palo Alto, CA, EUA) na segunda dimensão.

O modo de injeção foi *splitless*, com volume de injeção de 1  $\mu\text{L}$  das soluções de concentrações aproximadas de 10.000  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . O período de modulação (*PM*) foi de 8 segundos. As temperaturas do injetor e do detector foram ambas 280 °C. A programação da temperatura do forno de GC iniciou em 60 °C durante 1 min, aumentando 3 °C  $\text{min}^{-1}$  até 280 °C, permanecendo nesta temperatura durante 10 min.

A diferença de temperatura ( $\Delta T$ ) entre o forno primário e secundário foi de 5,0 °C. O gás de arraste utilizado foi o hélio (ultrapuro), com fluxo de 1,0  $\text{mL min}^{-1}$ , temperatura na linha de transferência foi mantida em 300 °C e temperatura da fonte de íons em 250 °C, com energia de colisão de -70 eV. A taxa de aquisição dos espectros foi de 100 Hz, na faixa de  $m/z$  de 45 a 500 Daltons. Uma solução do padrão de hidrocarbonetos lineares  $\text{C}_6$  até  $\text{C}_{30}$  (Sigma Aldrich, Seelze, Alemanha) também foi injetada na mesma condição utilizada para as amostras, para fins de cálculo do índice de retenção.

### 3.7.2. Tratamento de Dados

Para o processamento dos dados obtidos a partir das injeções no GC $\times$ GC/TOFMS, referente aos bio-óleos da borra residual do café e da semente de algodão, foi utilizado o software ChromaTOF versão 3.32.

Após o processamento, os picos de solvente, picos de sangria da coluna, picos de intensidade e áreas muito baixas (inferiores a 0,02%), compostos com similaridades pouco significativas (abaixo de 50%) foram retirados da área total do cromatograma.

O GC $\times$ GC apresenta vantagem da separação dos picos de sangria e solvente dos demais, facilitando a identificação e remoção destes. Neste tratamento inicial também se procedeu a identificação de picos relativos às caudas, sendo a identificação realizada visualmente e pela comparação do espectro do composto com o da biblioteca do equipamento. Depois de identificados, os picos foram combinados através de ferramenta apresentada pelo software. As caudas em picos bidimensionais ocorrem em



compostos de alta polaridade (fenóis, por exemplo) e em maior concentração, os quais não são devidamente fracionados no período de modulação escolhido. [291]

Após o tratamento inicial, o índice de retenção segundo Van den Dool & Kratz foi calculado para cada componente através da **Equação 14** (descrita no *item 2.8.2*), utilizando os tempos de retenção dos alcanos lineares injetados. O índice de retenção experimental foi comparado com o apresentado pela literatura sendo a variação aceitável entre ambos, estipulada em 10-20 unidades em módulo [291]. Nesta etapa foi realizada a comparação detalhada do espectro de massas experimental com os espectros do banco de dados da biblioteca do equipamento. [286,290,298]

Alguns compostos para os quais não foram encontrados os seus respectivos índices de retenção, foram considerados tentativamente identificados desde que a correlação entre o espectro de massas dos compostos desconhecidos e a biblioteca do equipamento apresentasse um valor superior a 65%. Para auxiliar a identificação, também foram construídos os gráficos de dispersão, os quais apresentam a localização no espaço bidimensional dos compostos tentativamente identificados, e podem indicar se há coerência entre a posição relativa nos gráficos de dispersão destes compostos com a posição de outros compostos similares a ele.

Neste caso, a identificação apresenta a fórmula geral e o nome genérico, desconsiderando-se as posições das cadeias laterais. Como exemplo pode-se citar a identificação tentativa de um fenol com cadeia lateral de 5 átomos de carbono, que fica representado como C5-fenol, sem a definição da posição relativa dos 5 átomos de carbono laterais.

Estes dados foram transferidos para o programa Microsoft Excel™ e foi recalculada a área percentual de cada composto presente na amostra em relação a área total dos compostos.

Essa análise pelas áreas percentuais fornece uma estimativa semi-quantitativa da relação entre concentração e área dos picos detectados. Cada componente de bio-óleo foi avaliado de acordo com seu grupo funcional e classificado em uma família, tornando possível identificar tentativamente todas as classes químicas e seu percentual presente no bio-óleo. Salienta-se que esta não é uma análise quantitativa pois não leva em consideração o fator de resposta de cada composto. Mas, considerando o grande número de compostos identificados e a impossibilidade de ter padrões analítico para cada composto, este procedimento tem sido considerado como análise semi-quantitativa e serve para comparar diferentes amostras e verificar possíveis alterações.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Extração do óleo da semente de algodão por prensa mecânica

A prensagem da semente de algodão foi realizada com objetivo de remover o excesso de óleo da semente. Após a prensagem da semente de algodão, a torta remanescente foi pesada, e obteve-se 37,6g, sendo que o peso inicial de semente utilizada foi 50g. Isso demonstra que mais de 25% em peso da semente de algodão é relativa ao óleo.

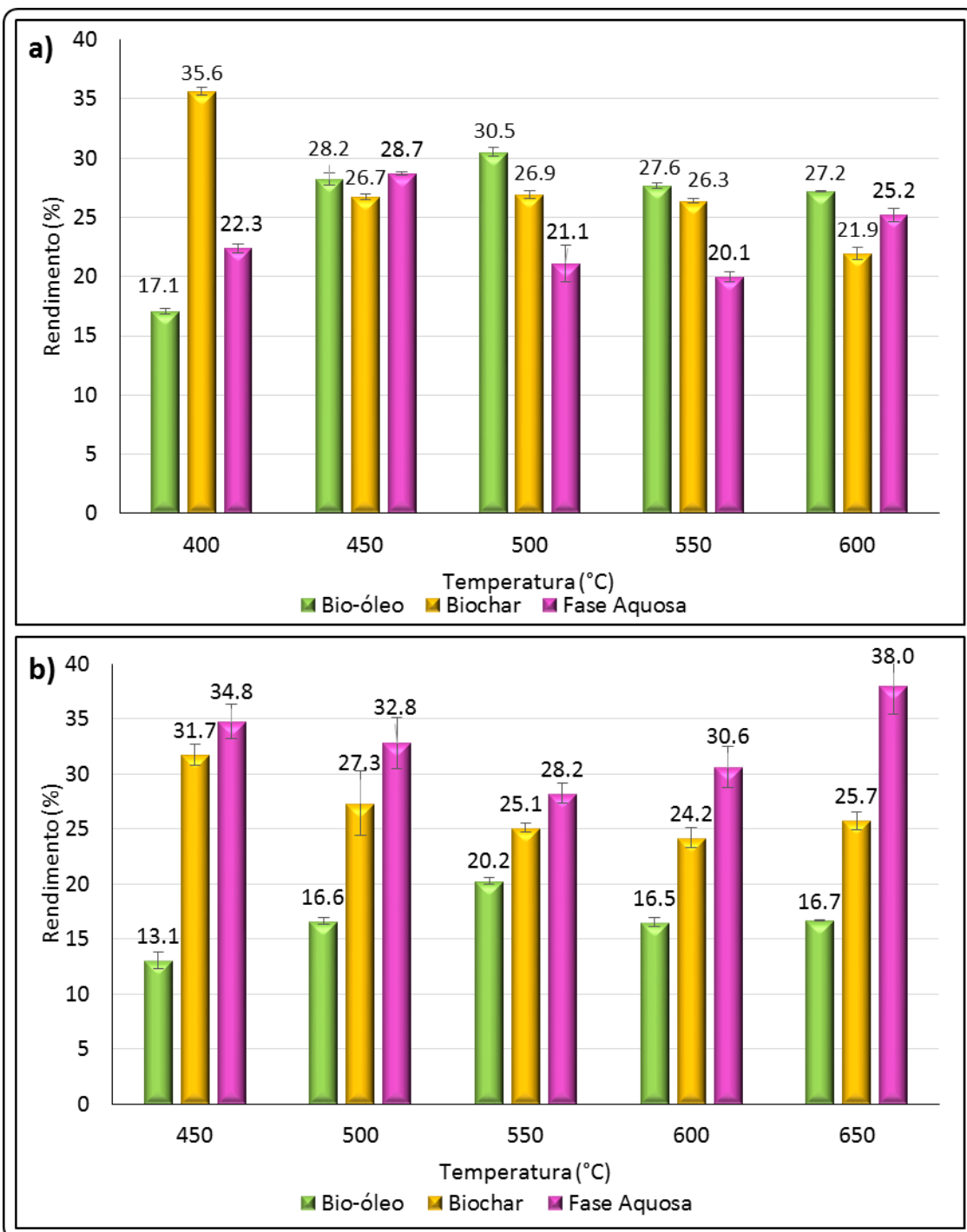
### 4.2. Pirólise da borra residual do café e semente de algodão

Os rendimentos em massa dos produtos obtidos no processo de pirólise para borra residual do café e resíduo da prensagem da semente de algodão, foram calculados conforme a **Equação 15** (descrita no *item 3.3*), e podem ser visualizados na **Figura 14 (a e b)**

Como observado na **Figura 14**, o rendimento do bio-óleo, para as duas biomassas tende a diminuir com o aumento da temperatura. Para borra residual do café o rendimento máximo de bio-óleo foi de aproximadamente 31% a 500 °C, para a semente de algodão foi obtido um rendimento máximo de 20% a 550°C.

Acima da temperatura de 500 °C, o rendimento de bio-óleo diminui e permanece na faixa de 27% para a borra residual do café e 16% para a semente de algodão. A diminuição dos rendimentos de bio-óleo com o aumento da temperatura ocorre predominantemente devido a reações secundárias (quebra e rearranjo) dos vapores de pirólise a altas temperaturas, o que contribui para o aumento do produto gasoso e possível diminuição dos outros produtos. [299, 300]

Estes resultados estão em concordância com estudos encontrados na literatura, utilizando o mesmo material como biomassa. [124,251,299]



**Figura 14: Efeitos da temperatura de pirólise sobre os rendimentos dos produtos para (a) borra residual do café e (b) semente de algodão.**

Deve-se ter em conta que normalmente os resultados encontrados na literatura não separam a fase aquosa do bio-óleo como foi realizado neste estudo, considerando-se como bio-óleo toda a fração líquida, o que resulta em rendimentos bem maiores do que os apresentados neste trabalho.

Usando este raciocínio, os rendimentos em bio-óleo bruto (incluindo a fase aquosa) seria, para o resíduo do café, aproximadamente 39% (400 °C), 50% (450 °C), 52% (500 °C), 47% (550 °C) e 52% (600 °C) e para a semente de algodão, 48% (450 °C), 49% (500 °C), 48% (550 °C), 47% (600 °C) e 55% (650 °C). Esses valores estão de acordo com a literatura, mas não são adequados porque incluem grandes quantidades de água, apesar de servirem como ponto de comparação. [73, 83, 124, 309]

No estudo de Vardon et al. 2013, foi realizada a pirólise lenta a 450 °C da borra residual do café, que resultou em um rendimento de bio-óleo de ~27%, enquanto que para a borra desengordurada (após um processo de extração de lipídios) o rendimento de bio-óleo foi de apenas ~14%, o que corresponde aproximadamente a metade do rendimento de bio-óleo obtido com borra sem passar pelo processo de extração. Os lipídios presentes na borra residual do café, podem ser rapidamente quebrados durante a pirólise em compostos orgânicos, que incluem ácidos graxos, ésteres, hidrocarbonetos e acroleína. [251]

Apaydin-Varol et al (2014) realizaram a pirólise rápida da semente de algodão, onde foram investigadas variáveis do processo, que foram a temperatura (400 - 700 °C), a taxa de aquecimento (5 - 700 °C min<sup>-1</sup>) e a taxa de fluxo de nitrogênio (100 - 800 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>). O rendimento máximo de bio-óleo obtido foi de ~49% atingido na temperatura de 500 °C, sob fluxo de nitrogênio de 200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> e uma taxa de aquecimento de 300 °C min<sup>-1</sup>. [124]

De acordo com Jairhul et al. (2012), o rendimento máximo para a produção de bio-óleos ocorre entre 350 e 500 °C, porque ocorrem diferentes reações a diferentes temperaturas nos processos de pirólise, concordando com a hipótese de que temperaturas mais elevadas, provocam a decomposição das moléculas presentes no sólido, produzindo moléculas menores, com o conseqüente aumento no rendimento em gás. [299]

O rendimento do biochar da borra residual do café diminuiu de aproximadamente 36% para 22% com o aumento da temperatura de 400 a 600 °C e para a semente de algodão ocorreu uma redução de 32% para 26% com aumento da temperatura de 450 °C a 650 °C. A diminuição do rendimento de biochar com o aumento da temperatura demonstra que ocorre uma decomposição severa das moléculas orgânicas a temperaturas mais elevadas, resultando em rupturas secundárias do biochar que, conseqüentemente, aumenta o rendimento do produto gasoso às custas da diminuição na proporção de biochar. [73, 299]

Observações semelhantes, com elevados rendimentos de biochar em temperaturas mais baixas foram encontradas por outros pesquisadores para vários tipos de biomassa, incluindo borra residual do café, haste de algodão, sorgo, madeira, semente de crambe e palha da cana-de-açúcar. [11,12, 73, 100, 301, 302] Bedmutha et al. (2011) [73] observaram maiores rendimentos de biochar para borra residual do café, variando de ~35% em 400 °C à ~19% em 600 °C, enquanto Kelkar et al. (2015) observaram que o maior rendimento do biochar, de ~20% ocorreu em temperaturas mais baixas de 429 °C. [300]

Putun et al. (2005), observaram que para a pirólise lenta da haste do algodão, o rendimento do biochar diminuiu com um aumento de temperatura de 400 °C para 800 °C. Também observaram que as características do biochar dependem das condições de pirólise, pois verificou-se que os teores de hidrogênio e oxigênio do biochar diminuíram à medida que a temperatura foi elevada, resultando no aumento da aromaticidade e natureza carbonosa do biochar. [301]

A fase aquosa obtida durante a pirólise pode ser derivada da umidade inerente da biomassa e/ou das reações de desidratação ocorridas durante o processo de pirólise [9]. Uma pequena contribuição para a quantidade de água pode estar relacionada ao conteúdo de celulose e hemicelulose, pois esses componentes podem se degradar formando compostos orgânicos solúveis em água. A recuperação de compostos orgânicos da fase aquosa pode ser de interesse como fonte potencial de hidrogênio, alcanos e polióis. [303, 304] O teor de água no bio-óleo variou de aproximadamente 20 a 29%, com o máximo a 450 °C para borra residual do café e 28 a 38%, com o máximo a 650 °C para a semente de algodão.

Longos tempos de residência do vapor no reator de pirólise podem levar a uma maior quebra dos produtos, aumentando a produção de água e gases não condensáveis. Podem afetar, portanto, o rendimento líquido devido a reações secundárias (desidratação, descarboxilação e condensação) e também promover a repolimerização do biochar. Um pequeno período de residência favorece produtos líquidos (bio-óleo) devido à rápida passagem de vapores orgânicos pelo reator, minimizando as reações secundárias. [299,300,305]

Para a pirólise do bagaço de sorgo a 525 °C, observou-se que o aumento do tempo de residência do vapor de 0,2 a 0,9 s resultou na diminuição do rendimento de bio-óleo de 75% para 57% em massa, enquanto o rendimento de produtos sólidos e gasosos aumentaram. [100]

De acordo com Kelkar et al. (2015) pequenos tempos de residência ajudam a reter ácidos e ésteres graxos contidos no bio-óleo, enquanto tempos de residência prolongados resultam na degradação de produtos primários da pirólise, formando moléculas menores, como carbonilas e hidrocarbonetos alifáticos. [300]

Embora o efeito do tempo de residência do vapor no rendimento do bio-óleo seja amplamente estudado, a interação entre o tempo de residência e a temperatura de pirólise necessita de mais estudos.

Através da análise dos resultados, foi verificado que a temperatura de reação afetou significativamente os rendimentos de produtos de pirólise. O maior rendimento dos produtos de interesse foram: para o bio-óleo da borra residual do café, de ~31% a 500 °C e para o biochar ~36% a 400 °C. Para a semente de algodão, o maior rendimento do bio óleo foi de ~20% a 550 °C e para o biochar ~32% a 450 °C.

### **4.3. Estudo da Biomassa e Caracterização do Biochar não Ativado e Ativado**

Esta parte dos resultados será apresentada e discutida relacionando o biochar obtido na pirólise, com a biomassa sólida original e o biochar resultante dos dois processos de ativação aplicados, para fins de comparação e observação das possíveis mudanças do material após cada processo.

#### **4.3.1. Análise Imediata, Análise Elementar e Poder Calorífico**

A **Tabela 2**, apresenta os resultados para a análise elementar, análise imediata, e poder calorífico para as biomassas, bio-óleos e biochars obtidos da borra residual do café e da semente de algodão respectivamente. Os resultados obtidos para o bio-óleo foram incluídos para melhor discussão dos resultados.

**Tabela 2: Resultados da Análise Elementar (CHN) e razões atômicas para a biomassa original e produtos da sua pirólise.**

Análise realizada	Café			Algodão			
	Biomassa	Biochar	Bio-óleo	Biomassa	Biochar	Bio-óleo	
<b>Análise elementar</b>	N (%)	2,79 ± 0,08	4,66 ± 0,07	3,41 ± 0,13	6,41 ± 0,01	5,75 ± 0,25	7,82 ± 0,15
	C (%)	49,18 ± 0,05	73,68 ± 0,01	73,14 ± 0,11	44,06 ± 0,13	64,56 ± 0,01	73,19 ± 0,28
	H (%)	6,52 ± 0,29	2,51 ± 0,01	9,12 ± 0,05	7,25 ± 0,25	2,34 ± 1,74	7,86 ± 0,05
	O (%) (*)	41,51 ± 0,42	19,15 ± 0,07	14,33 ± 0,20	42,28 ± 0,38	27,35 ± 1,98	11,13 ± 0,47
	H/C	1,59 ± 0,07	0,41 ± 0,01	1,50 ± 0,01	1,97 ± 0,06	0,43 ± 0,32	1,29 ± 0,02
	O/C	0,63 ± 0,01	0,19 ± 0,02	0,15 ± 0,03	0,72 ± 0,01	0,32 ± 0,02	0,11 ± 0,01
<b>Análise imediata</b>	Umidade (%)	11,37 ± 0,08	2,90 ± 0,28	-----	8,43 ± 0,09	3,88 ± 0,16	-----
	Cinzas (%)	2,24 ± 0,58	19,51 ± 0,33	-----	5,06 ± 0,26	11,96 ± 0,33	-----
	Voláteis (%)	93,84 ± 0,58	27,96 ± 0,71	-----	92,43 ± 1,37	20,47 ± 0,78	-----
	Carbono fixo (%)*	3,92 ± 1,06	52,53 ± 0,36	-----	2,51 ± 1,37	67,57 ± 0,77	-----
<b>Poder calorífico</b>	PCS (MJ/kg)	20,46	26,21	-----	19,34	22,12	-----
	PCI (MJ/kg)	19,25	25,73	-----	17,95	21,69	-----

(\*) calculado por diferença



De acordo com os resultados apresentados na **Tabela 2**, pode-se observar que as análises elementares revelaram o alto conteúdo de carbono e oxigênio para ambas as biomassas, que são indícios da sua estrutura lignocelulósica.

Durante o processo de pirólise, os grupos funcionais orgânicos das amostras de biomassa, se rompem e se recombinaem para formação da matéria volátil conforme a temperatura aumenta e conseqüentemente a composição elementar dos biochars muda muito neste processo. [299,301]

Os teores de carbono, de acordo com a análise elementar, aumentaram significativamente após a pirólise. Para a borra residual do café o aumento foi de aproximadamente 49% para 74%, para a semente de algodão, a porcentagem de carbono passou de ~ 44% para 65%. Este comportamento ocorre devido à eliminação e condensação dos grupos O-H em temperaturas mais altas.

Como pode ser observado, em contrapartida, o teor de hidrogênio diminuiu de aproximadamente 6% para 2% (borra residual do café) e de 7% para 2% (semente do algodão) enquanto o teor de oxigênio diminuiu de aproximadamente 41% para 19% no caso da borra residual do café e para semente do algodão de 42% para 27%.

Resultados de vários estudos demonstram que o conteúdo de carbono pode aumentar com o aumento da temperatura de pirólise e, por outro lado, o teor de nitrogênio, hidrogênio e oxigênio diminui com o aumento da temperatura. [302,303,305]

Em contraste, uma porção significativa do teor de nitrogênio da matéria-prima foi transferida para o bio-óleo, em ambos os casos, resultando em um conteúdo elevado de nitrogênio no bio-óleo da semente de algodão (~7%) e moderado para o bio-óleo da borra residual de café (~3%). O elevado teor de nitrogênio nestes bio-óleos é um diferencial, que merece ser explorado na geração de matéria prima de elevado valor agregado.

Bok et al. (2012) encontraram aproximadamente ~3% de nitrogênio no bio-óleo do resíduo de café, enquanto no estudo de Apaydin-Varol et al. (2014) um teor de ~6% de nitrogênio foi encontrado no bio-óleo da semente de algodão. [83,124] Porém, estes valores são muito mais elevados comparados com bio-óleos derivados de outras fontes de biomassas, [7,49,56] que tipicamente contém um teor de nitrogênio menor que 1%. A elevada quantidade de nitrogênio nestes dois casos, é derivada de várias classes de compostos nitrogenados, o que é consistente com o teor de proteína da matéria prima, principalmente na semente de algodão.

Vale destacar que o percentual de nitrogênio é menor nas biomassas, antes do processo de pirólise, pois o percentual de cada componente está relacionado ao total em cada produto. Portanto, o nitrogênio concentra-se no bio-óleo da semente de algodão, enquanto para a borra residual do café, a maior quantidade está no biochar.

O mesmo comportamento é observado para o teor de carbono e hidrogênio. O maior teor de carbono no bio-óleo é devido ao grande número de compostos orgânicos formados, é esperado que o bio-óleo, das duas biomassas, apresentem um elevado teor de carbono, devido à alta porcentagem de lipídios, que são decompostos, formando ácidos carboxílicos, cetonas e alcenos, durante o processo de pirólise. [251,299]

O elevado teor de oxigênio pode indicar também a presença de água intrínseca na biomassa e que se refletirá no rendimento em bio-óleo (bio-óleo + água). O teor de compostos oxigenados encontrados em ambos bio-óleos, está associado aos fenóis, cetonas e aldeídos que derivam do alto conteúdo lignocelulósico da biomassa. No biochar, este percentual reflete-se na composição das cinzas, majoritariamente óxidos inorgânicos. A quantidade de enxofre, tanto para as biomassas, como para os produtos da pirólise, foi menor que quantidade detectável, o que indica uma vantagem destas biomassas em conversões termoquímicas para produção de bio-óleo.

Vardon et al. (2013) realizaram a pirólise lenta da borra residual do café, a 450 °C e caracterizaram a biomassa, bio-óleo e o biochar por análise elementar. Para biomassa foram encontrados teores de C, H e O de (~56%, 7% e 34%) respectivamente e para os produtos da pirólise, foram encontrados os seguintes teores de C, H e O: bio-óleo (~74%, 9,8% e 13,4%) e biochar (~76%, 5% e 14%). [251]

A biomassa e o bio-óleo correspondentes ao trabalho de Apaydin-Varol et al. (2014) apresentaram teores de C, H e O de ~ 55%, 8% e 31% para a biomassa e aproximadamente 72%, 11% e 9%, para o bio-óleo, respectivamente. Não foram encontrados relatos na literatura sobre este tipo de caracterização para o produto sólido da pirólise da semente de algodão. [124]

A importância das relações O/C e H/C pode ser explicada usando o diagrama de Van Krevelen (Van Krevelen, 1950), representado pela **Figura 15**. [252,253] Este diagrama relaciona o valor do poder calorífico inferior (PCI) com a composição de uma amostra definida por suas razões atômicas H/C e O/C. Conforme os resultados demonstrados na **Tabela 2**, as duas biomassas apresentaram baixos valores de H/C e

O/C (menores que 2%) enquanto para os biochars correspondentes, estes valores diminuiriam ainda mais, para aproximadamente 0,5%.

Observando-se a **Figura 15**, valores baixos de H/C e O/C asseguram altos valores de poder calorífico.

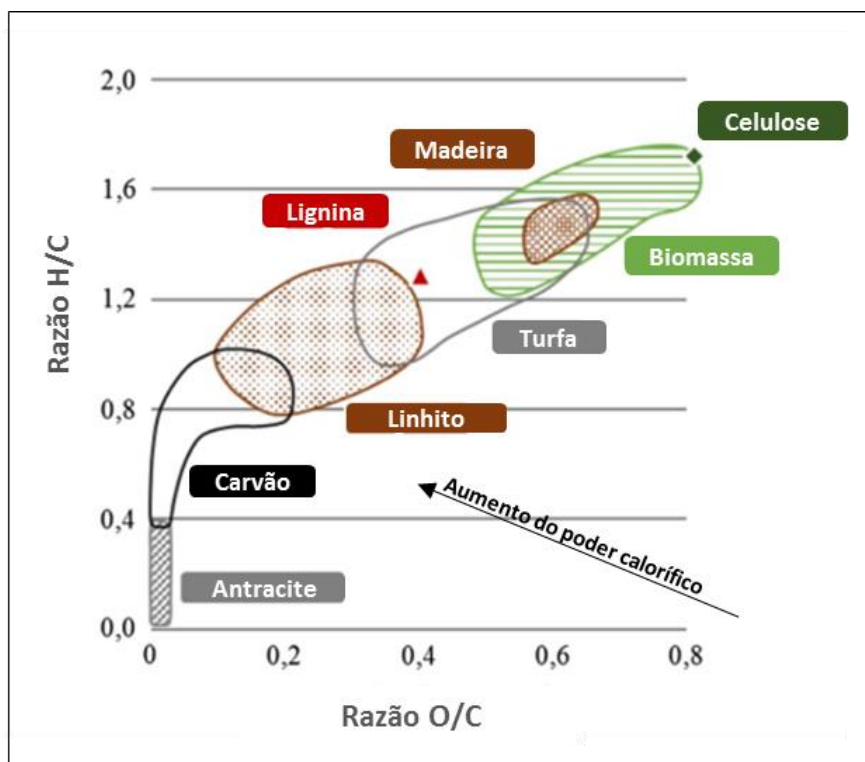


Figura 15: Diagrama de Van-Krevelen para processos de carbonização natural (adaptado a Weber e Quicker, 2018) [253])

A comparação dos biocombustíveis com os combustíveis fósseis, como o carvão, mostra claramente que a maior proporção de oxigênio e hidrogênio, em comparação com o carbono, reduz o valor de energia de um combustível, devido à menor energia contida nas ligações carbono-oxigênio e carbono-hidrogênio, do que nas ligações carbono-carbono. [252,253]

A biomassa, no entanto, apresenta maior reatividade em relação ao biochar que, juntamente com sua ampla disponibilidade, o torna adequado para fins de recuperação alternativa de energia. [252,253,270]

Ahmad et al. (2014) construíram um diagrama de Van Krevelen para vários tipos de biochars, onde é demonstrado claramente que a biomassa vegetal durante o processo de pirólise sofre a desidratação e despolimerização em produtos de

dissociação menores do que os componentes lignocelulosicos, o que leva a baixas razões de H/C e O/C. [137]

A razão molar de H/C para as amostras de biomassa, cerca de 1,50 para a borra residual do café e 1,97 para semente de algodão podem ser comparadas com a razão molar de H/C para celulose (1,67) para hemicelulose (1,60) [253], assim confirma-se que os principais constituintes orgânicos destas biomassas são celulose e hemicelulose, e a semente do algodão com possui um teor de lignina mais elevado.

As razões atômicas de H/C e O/C, podem ser utilizadas para explicar a aromaticidade e polaridade das amostras de biochar. Com a comparação destas relações nas amostras dos biochars e suas respectivas biomassas, pode-se sugerir que ocorreu uma diminuição significativa da polaridade e aumento da aromaticidade dos mesmos, o que pode ser atribuída ao alto grau de decomposição da biomassa, com a perda de hidrocarbonetos voláteis e espécies de hidrocarbonetos oxigenados, que levam ao aumento do teor de carbono nos biochars. [181]

Analisando os resultados da análise imediata (**Tabela 2**) é evidente o elevado teor de matéria volátil nas duas biomassas estudadas (~93% para borra de café e ~92% para semente de algodão), o conteúdo de carbono fixo e cinzas foram bem menores (aproximadamente 4% e 2% para borra residual de café, e para a semente de algodão aproximadamente 2% e 5% respectivamente).

Segundo Jahirul et al. (2012), os índices de matéria volátil, carbono fixo, teor de cinzas e umidade são indicadores do rendimento dos produtos de pirólise. A biomassa com alta matéria volátil tem maior conversão, em comparação com biomassa com alto carbono fixo. Teoricamente, a biomassa com fração volátil mais alta pode ser adequada para a produção de bio-óleo, enquanto que com uma fração maior de carbono fixo pode ser mais adequada para a produção de biochar. [299,306]

O teor de umidade na biomassa tem influência no processo de transferência de calor com efeitos significativos na distribuição do produto e um aumento no teor de umidade resulta em aumento do rendimento do produto líquido enquanto o rendimento de sólidos e gás diminui. Isto ocorre porque a umidade produz grandes quantidades de água condensada na fase líquida [50]. O teor de umidade encontrados nas biomassas foi ~11% para borra residual do café e ~8% para semente de algodão.

O carbono fixo é o resíduo sólido que permanece, após a saída da matéria volátil, em um processo de termo decomposição, assim este parâmetro é utilizado para uma estimativa da quantidade de resíduo que será produzida pelo processo.

Analisando os resultados obtidos para os biochars, o conteúdo de carbono fixo e cinzas na amostra da borra residual de café foram de aproximadamente 52% e 19% e para a semente de algodão 67% e 12% respectivamente. A biomassa, por conter uma grande quantidade de matéria orgânica, apresentou o menor teor de cinzas.

Algumas aplicações de biochar, especialmente metalúrgicas, requerem conteúdo de carbono fixo alto (superior a 90%), a fim de substituir o carbono fóssil. [216]

Os baixos valores de cinzas (inferiores a 6%) conferem uma característica favorável quanto ao rendimento no processo de produção de carvão ativado. Altos valores de cinzas na matéria prima reduzem o rendimento no produto final. Além disso, o teor de cinzas encontrados para os biochars, também é considerado baixo, de modo que não influenciará na capacidade de adsorção dos materiais, quando aplicados para este fim.

O poder calorífico superior e inferior calculado para o biochar da borra residual do café (26,2 e 25,7 MJ kg<sup>-1</sup>) e semente de algodão, (22,1 e 21,6 MJ kg<sup>-1</sup>) apresentaram um considerável aumento em relação aos valores calculados para as biomassas que foram de 20,4 e 19,2 MJ kg<sup>-1</sup>, e 19,3 e 17,9 MJ kg<sup>-1</sup>) respectivamente. Este aumento é possivelmente resultado da formação de carvão durante o processo de pirólise da matéria orgânica. Para uma aplicação energética do biochar, estes valores são propriedades muito importantes a serem consideradas, e são comparáveis com valores da capacidade calorífica do carvão fóssil (~28 a 32MJ kg<sup>-1</sup>). [307]

Estes valores são comparáveis também, com fontes de biomassas lenhosas (19 a 21 MJ kg<sup>-1</sup>) [308] e estão em concordância e em alguns casos, mais elevados que os valores encontrados na literatura para amostras semelhantes.

Bok et al. (2012) encontraram resultados semelhantes para o poder calorífico superior e inferior para a borra residual do café, de 22,7 MJ kg<sup>-1</sup> e 21,2 MJ kg<sup>-1</sup> respectivamente, [83] no estudo de Ozbay et al. (2001) foi encontrado um poder calorífico superior para a semente de algodão de 18 MJ kg<sup>-1</sup>. [309]

Os valores obtidos nestas análises demonstraram a viabilidade da utilização de resíduos na geração de energia, pois, além de apresentarem considerável poder calorífico em sua forma natural, podem ser ainda submetidos à conversão térmica, gerando produtos que podem ser utilizados como fontes secundárias de energia.

Vale ressaltar também, que uma das características favoráveis observadas, foi a diferença entre os valores calculados para o poder calorífico superior e inferior, que não foram significativas (menores de 1,5%) o que não afetaria a utilização destes materiais (biomassa ou biochar) como combustíveis sólidos.

Um exemplo de aplicação energética para o biochar, seria na alimentação de caldeiras, para a geração do próprio combustível onde está sendo aplicado o resíduo, gerando um ciclo completo do mesmo. [310,311]

#### 4.3.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

Para efeito de comparação entre as biomassas estudadas, apresenta-se a **Figura 16**, adaptada de Stefanidis et al. (2014), [50] onde estão representadas as curvas da porcentagem de perda de massa (TG) com suas respectivas derivadas (DTG), para os principais componentes da biomassa, que são hemicelulose, celulose e lignina.

As **Figuras 17 e 18** apresentam as curvas de TGA e DTG (com a deconvolução dos picos de perda de massas) para as biomassas estudadas da borra residual do café (**Figura 17**) e semente de algodão (**Figura 18**). Os valores de perda de massa, extraídos das curvas apresentadas, podem ser visualizados na **Tabela 3**.

Conforme observado na **Figura 17 e Tabela 3**, para a borra residual do café, pode-se perceber três estágios principais de perda de massa. Os resultados da primeira etapa (até ~200 °C) são atribuídos a perdas de água e CO<sub>2</sub>, que corresponde a cerca de 8% em perda de massa. [300]

O segundo estágio incluiu as reações complexas principais, e representam a perda de massa mais significativa, começando em 200 °C e terminando aproximadamente em 350 °C. Durante esta etapa, uma grande variedade de voláteis são decompostos e liberados da biomassa, contribuindo com aproximadamente 60% em peso da perda de massa da amostra como mostrado nas curvas TG. Estes picos podem ser atribuídos à decomposição de hemicelulose e celulose e correspondem a quase metade do peso seco da amostra. [80,256] Nesta etapa, é possível observar um único pico principal (celulose) que é acompanhado de um ombro a uma temperatura ligeiramente mais baixa (hemicelulose).

Como a decomposição térmica da hemicelulose, representada pelo Pico 1 da **Figura 17 (b)** ocorre principalmente a baixas temperaturas, pode-se associar ao intervalo de 230 °C a 360 °C a este componente, onde ocorre uma perda de aproximadamente 23% de peso, e a decomposição da matéria orgânica inicia com a produção de compostos voláteis.

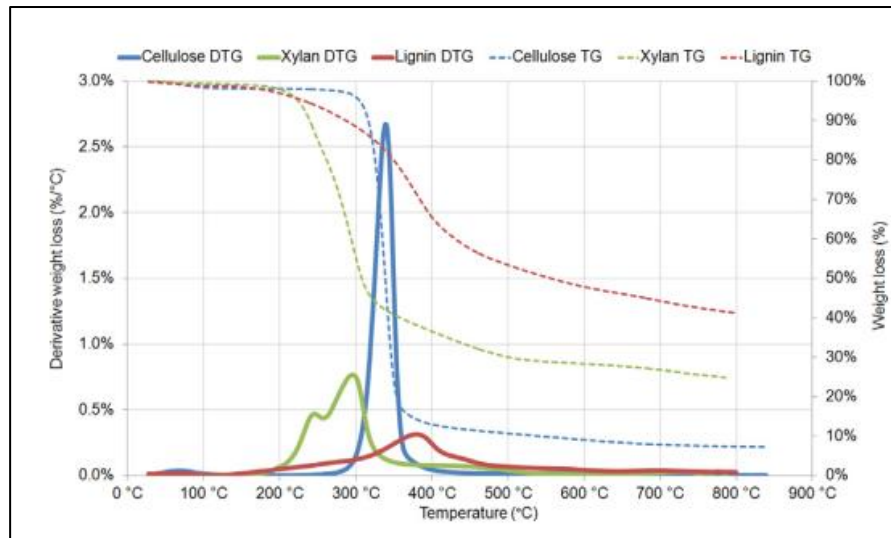


Figura 16: Curva TG (pontilhado) e DTG (linhas) para perda de peso dos principais componentes da biomassa: celulose (azul), xilano/hemicelulose (verde) e lignina (vermelho escuro). Adaptado à referência Stefanidis et al. (2014). [50]

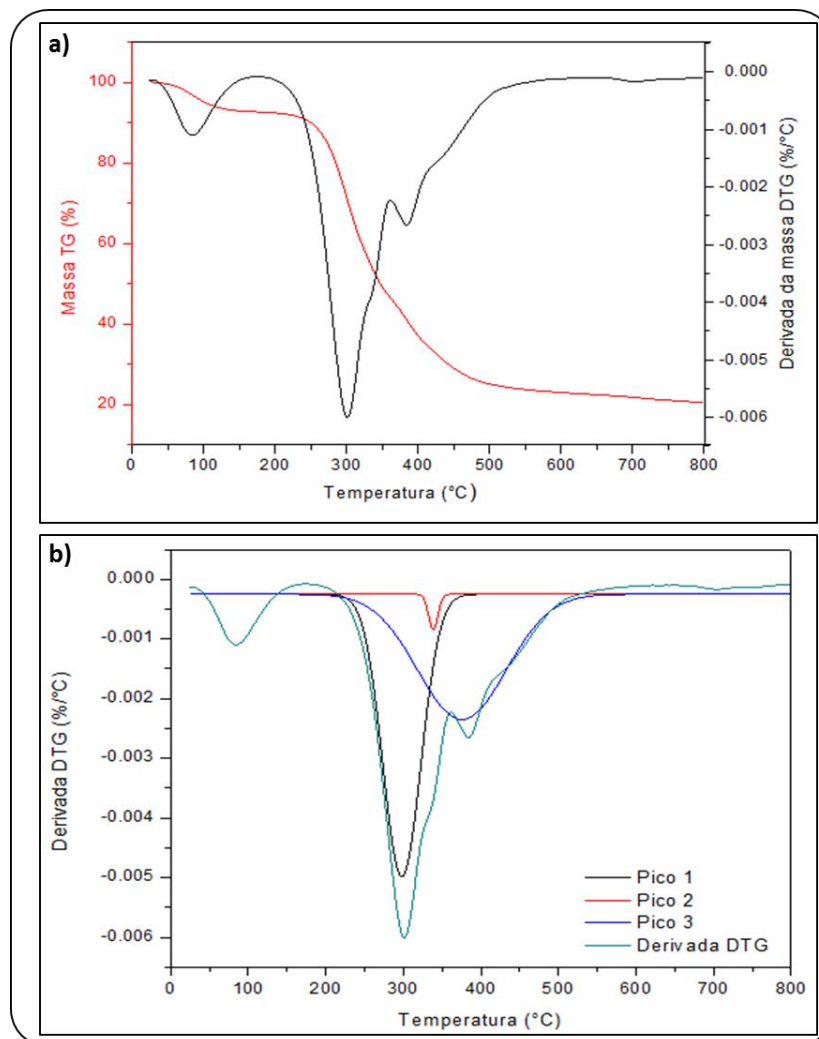


Figura 17: (a) TGA e DTG para a borra residual do café (b) deconvolução dos picos da derivada DTG para a borra residual do café antes do processo de pirólise.

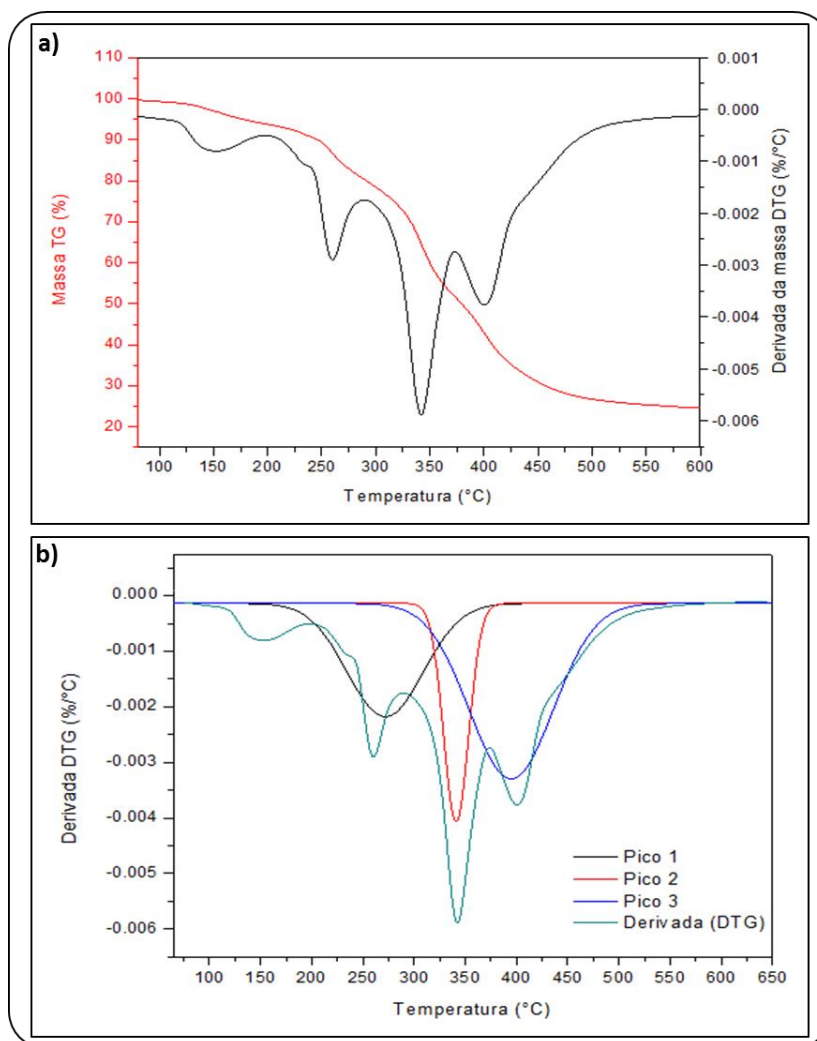


Figura 18: (a) Curva termogravimétrica (TGA e DTG) e (b) deconvolução dos picos da derivada DTG, para a semente de algodão antes do processo de pirólise.

Tabela 3: Perda de massa obtida em cada processo de decomposição para borra residual do café e da semente do algodão.

Amostra	T <sub>picos</sub> (°C)	Estágios	T <sub>0</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	Perda de Massa (%)
Café	87,4	1	0	200,5	8,1
	303,8	2	200,5	352,1	58,2
	386,5	3	352,1	435,1	13,9
	Resíduo	---	--	--	20,1
Algodão	153	1	0	203,7	6,9
	258	2	203,7	293,4	14,1
	342	3	293,4	375,2	28,3
	400	4	375,2	462,1	27,6
	Resíduo	--	--	--	22,9



A decomposição da celulose, representada na **Figura 17 (b)** como Pico 2, ainda no estágio 2, ocorre a temperaturas superiores e em uma faixa mais estreita, em aproximadamente 320 °C a 360 °C, este pico aparece mais pequeno na representação gráfica de deconvolução (**Figura 17 (b)**), porque está sobreposto ao pico da hemicelulose, mas representa uma perda de ~35% em peso da amostra, continuando a degradação dos compostos semi-voláteis. [80]

Utilizando a **Figura 16** como comparação, pode-se observar com mais precisão, que a decomposição térmica da hemicelulose inicia a uma temperatura moderadamente mais baixa que a celulose, porém em um determinado intervalo de temperatura os picos estão sobrepostos, exemplificando com mais clareza o perfil de decomposição visualizado no segundo estágio para borra residual do café.

No terceiro estágio, na **Figura 17 (b)** observou-se um pequeno pico, em aproximadamente 386°C (Pico 3), este pico está possivelmente relacionado à decomposição da estrutura de lignina, que ocorre em uma ampla faixa de temperatura e superior à celulose, compreende temperaturas de 250 °C a 520 °C e contribui para os picos de decomposição de celulose e hemicelulose. [312,313] Este componente da biomassa será o principal contribuinte para a massa final do biochar.

O sólido residual é o produto de uma decomposição contínua que ocorre em uma taxa muito lenta, com uma ligeira perda de peso devida à consolidação de carbono [256,300] e ao final do processo obteve-se um percentual de ~20% de resíduo.

Observando as temperaturas de decomposição com os dados obtidos na análise de TGA, pode-se sugerir que a borra residual do café tenha em sua constituição principalmente celulose, hemicelulose e lignina. É possível observar que a decomposição térmica até 550 °C corresponde a aproximadamente 80% da massa inicial até a temperatura final do TGA 800 °C, portanto, a pirólise da biomassa pode ser realizada a temperaturas inferiores a 550 °C. O alto teor de matéria volátil e semi-volátil é uma boa indicação de que esta biomassa pode ser uma fonte de compostos orgânicos gerados pela sua decomposição térmica em processos como pirólise.

A partir dos resultados do TGA, as temperaturas finais de pirólise de 400, 450, 500, 550 e 600 °C foram selecionadas de acordo com as temperaturas nas quais um estágio mais alto de perda de peso foi observado para esta biomassa.

A partir da curva DTG para a semente de algodão (**Figura 18 (a)**) podem ser observados quatro picos de perda de massa nos diferentes intervalos de temperatura.

A perda inicial de massa (7% até ~200 °C) é atribuída à evaporação de água e de desprendimento de CO<sub>2</sub> e os seguintes três picos representam as reações de decomposição principais, indicando a presença de hemicelulose, celulose e lignina, e também uma quantidade significativa de óleo da semente de algodão.

Na sequência da eliminação da umidade, ocorre o início da degradação da biomassa. A partir de 230°C, os compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis começam a ser eliminados. [50,124]

A decomposição da hemicelulose, representada pelo Pico 1 da **Figura 18 (b)** ocorre no intervalo de 200 a 350 °C, com um pico principal em 258 °C e um pequeno ombro em aproximadamente 238 °C, este comportamento pode ser também observado na **Figura 16**, que demonstra o perfil de decomposição de cada componente da biomassa, comprovando ser a decomposição típica da hemicelulose. [124] Para a borra residual do café, não foi possível observar esta característica, e o que se pode sugerir é que a semente de algodão possui um teor mais alto de hemicelulose.

Como pode ser observado na **Figura 18 (b)** a celulose (Pico 2) se decompõe em uma faixa de temperatura mais estreita que a hemicelulose, entre 310 °C e 380 °C, com um pico principal de decomposição a 342 °C. Esta gama de temperatura de decomposição bem definida é devida à estrutura cristalina homogênea e não ramificada das unidades de d-glicose, por outro lado, a hemicelulose, que é também um polissacarídeo, se decompõe à temperaturas mais baixas, porém em uma faixa de temperatura mais ampla, esta diferença é atribuída à sua estrutura, que é amorfa com muitas unidades ramificadas e pouca energia de ativação. [50]

Depois de atingir 390 °C os compostos orgânicos fixos são degradados, e estima-se que a temperatura de decomposição da lignina, representada pelo Pico 3, na **Figura 18 (b)** esteja entre 300 a 500°C, com um pico principal em 400 °C, e ao término da degradação do material, restou aproximadamente 23 % de massa residual inorgânica, que contém carvão residual e cinzas. [50,299]

O perfil de decomposição da semente de algodão é mais singular comparado ao perfil da borra residual do café, e pode-se observar com clareza a evolução dos picos para decomposição dos principais componentes, que estão bem separados.

A primeira derivada da curva TG (DTG) com a deconvolução dos componentes, (**Figura 18 (b)**) demonstra que a decomposição principal dos componentes da biomassa, com uma perda de peso de aproximadamente 75%, que ocorre no intervalo

de 230 a 500 °C. De acordo com esses dados, as temperaturas entre 450, 500, 550, 600 e 650 ° C foram selecionadas para realizar o processo de pirólise.

A semente de algodão, apresentou um alto teor de matéria volátil e semi-volátil (~75%), indicando que esta biomassa também é uma boa sugestão para aplicação em processos de degradação térmica para obtenção de compostos de interesse.

Um perfil semelhante de decomposição, para a borra residual do café foi obtido por Djilani et al. (2012), onde a principal perda de massa, de 74% ocorreu até a temperatura de 550 °C, [189] para a semente de algodão, o estudo de Apaydin-Varol et al. (2014), demonstrou que a principal perda de massa de 71% ocorre em até aproximadamente 600 °C. [124]

A ferramenta de deconvolução para os picos da derivada de perda de massa, aplicada para as duas biomassas, proporcionou uma identificação mais clara do comportamento de cada constituinte no processo de decomposição, como também ajudou a definir o intervalo de temperatura que deve ser atingido, para ocorrer a termodecomposição da maior porcentagem do material. Não há relatos na literatura, da aplicação desta análise, com deconvolução de picos, para nenhuma das biomassas deste estudo.

#### 4.3.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

Também neste caso incluiu-se o bio-óleo, para facilitar a discussão dos resultados. Na **Figura 19**, pode-se visualizar os espectros de transmitância da borra residual do café, do bio-óleo e biochar provenientes da pirólise e na **Figura 20**, pode-se visualizar os espectros para a semente do algodão, como também os produtos de sua pirólise (bio-óleo e biochar)

A partir destes espectros, foi possível identificar os grupos funcionais presentes nas amostras de biomassa seus produtos de pirólise, através da sua respectiva faixa de absorção. A partir destas análises pode-se observar algumas diferenças entre as biomassas e bio-óleos, por apresentarem bandas características derivadas de diferentes grupos funcionais. Os espectros do biochar, apresentaram poucas bandas referentes aos grupos funcionais. Isso demonstra que a pirólise provocou a conversão e/ou remoção de grupos funcionais da biomassa, resultando principalmente matéria inorgânica.

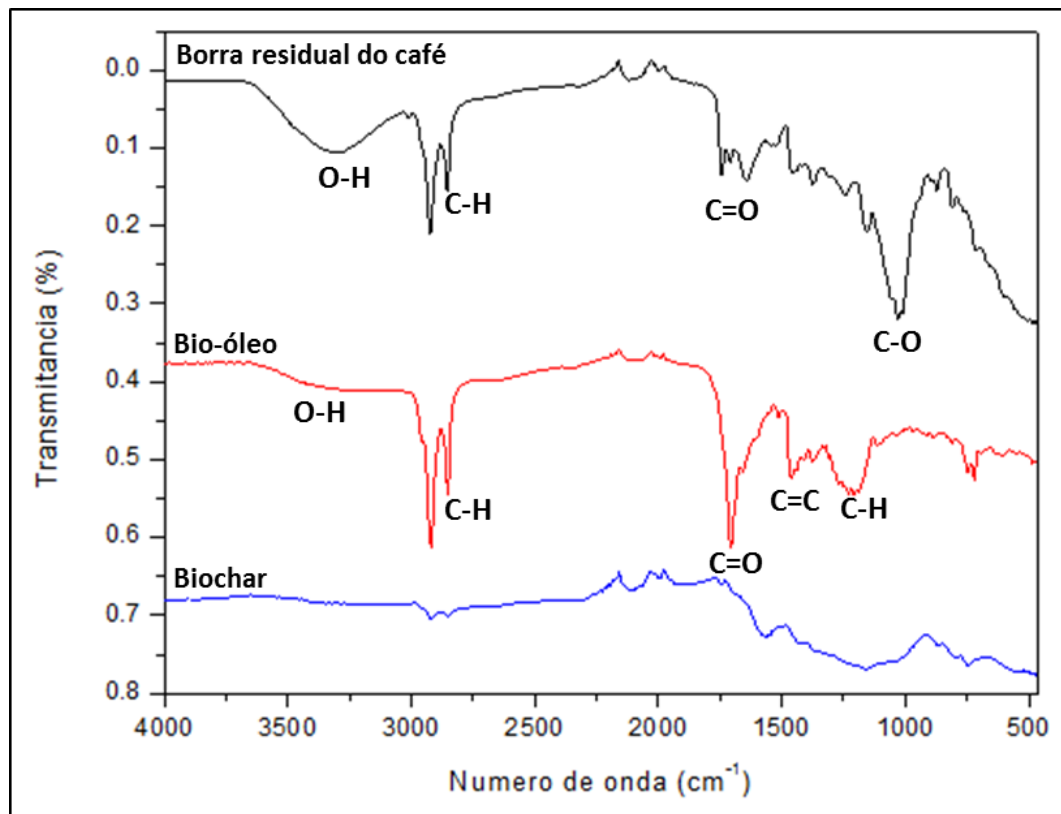


Figura 19: Espectros obtidos na análise de infravermelho para a borra residual do café (biomassa) e os produtos obtidos na pirólise: bio-óleo e biochar.

Na **Figura 19** são observados os seguintes grupos funcionais para cada amostra da borra residual de café:

- banda na região de 3250-3600  $\text{cm}^{-1}$ , devida à vibração de estiramento de grupos funcionais de OH, correspondentes a ácidos carboxílicos, álcoois e também atribuído a materiais celulósicos ou água residual nas amostras; [291,305,315]
- vibrações de estiramento C-H entre 2845 a 2920  $\text{cm}^{-1}$  representando grupos metil e metileno, são evidentes nos espectros de biomassa e do bio-óleo, porém apresentam menor intensidade para o biochar; [255,256]
- vibrações de estiramento dos grupos alifáticos CH, CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> (2845-2920  $\text{cm}^{-1}$ , 1510  $\text{cm}^{-1}$  e 1316-1583  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente) indicam a presença de alcanos ou cadeias de hidrocarbonetos alifáticos no bio-óleo;
- bandas de CH alifáticos em conjunto com as absorções de estiramento de carbonila (C = O), entre 1650  $\text{cm}^{-1}$  e 1750  $\text{cm}^{-1}$  são compatíveis com a presença de grupos aldeído, cetona, ácidos carboxílicos e ésteres no bio-óleo; [251,255,256,305]
- alongamento do grupo carbonila também está presente no espectro da biomassa e confirmou a presença de ésteres, cetonas e aldeídos livres.

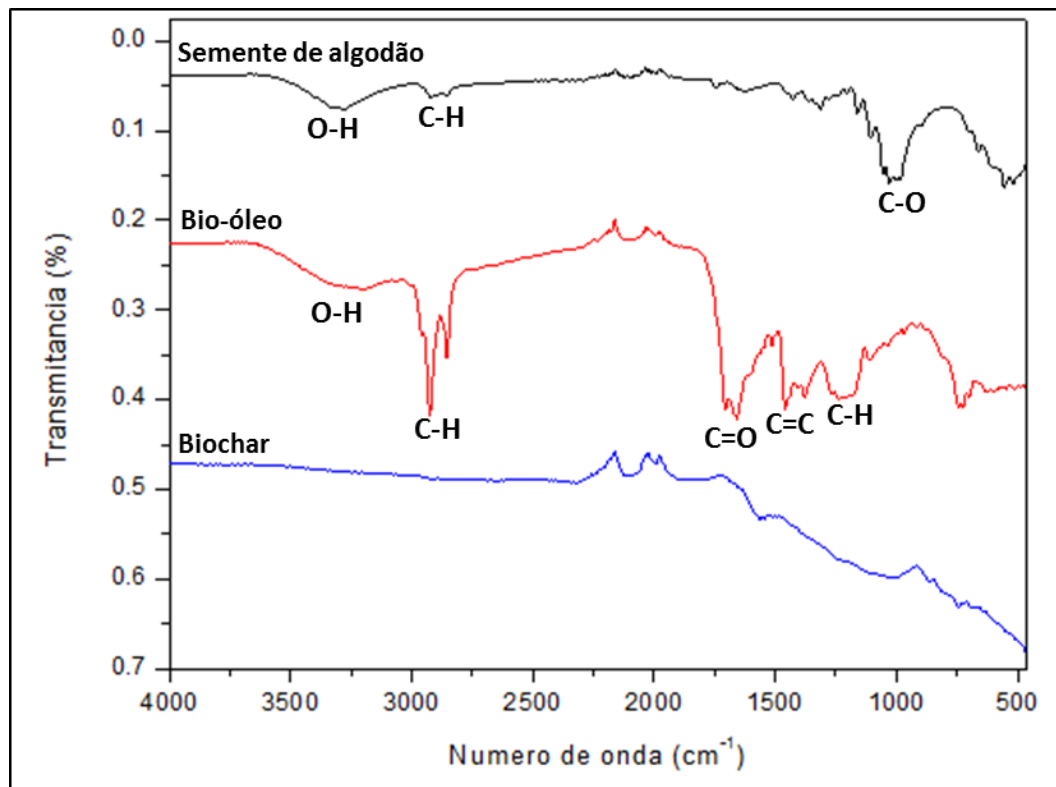
- picos de absorvância entre  $1575$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$  representam vibrações de estiramento  $C = C$  indicando a presença de alcenos e anéis aromáticos no bio-óleo;
- banda em  $1032\text{ cm}^{-1}$  é atribuída aos alongamentos  $C-O$ ,  $C = C$  e  $C-C-O$  e tem sido associada à estrutura da celulose, hemicelulose e lignina, sendo que esta banda derivada dos componentes da biomassa não aparece no espectro da amostra de bio-óleo, como observado na **Figura 19**. [251,255,256]

A pirólise dos lipídeos resulta em ácidos graxos, cetonas e quando ocorre a quebra da molécula, são produzindo alcenos, mais  $CO$ ,  $CO_2$  e  $H_2O$ , através de mecanismos de descarboxilação e descarboxilação. A maior parte dos ácidos e alcenos são rapidamente decompostos e são os principais responsáveis pela formação de hidrocarbonetos. [32] Uma intensidade menor de absorvância, neste intervalo de comprimento de onda foi observada para a biomassa, indicando que mais grupos de ácido carboxílicos e ésteres foram formados durante o processo de pirólise. [255,289]

Pode-se observar que a degradação térmica dos principais componentes orgânicos e de maior peso molecular está demonstrada no espectro da amostra pirolisada (biochar). Alguns compostos não foram completamente degradados, e neste caso pode-se dizer que coexistem neste resíduo, carvão e cinzas. Os picos pouco intensos entre  $1610$  e  $1550\text{ cm}^{-1}$  correspondem a carboxilatos ou sais de ácidos carboxílicos. Outros picos detectados abaixo de  $1055\text{ cm}^{-1}$  representam a possível presença de silicatos encontrados em cinzas. [255,256]

Para a análise da semente do algodão e produtos da pirólise, apresentados na **Figura 20** observa-se as principais absorções do espectro encontradas entre  $3400$  e  $3200\text{ cm}^{-1}$  que indicam a presença de grupos funcionais do tipo  $O-H$  ou  $NH$ , em geral fenóis e álcoois para esta banda no bio-óleo e para biomassa acredita-se ser proveniente da umidade e de materiais celulósicos ou proteínas. [124,315]

Enquanto que as bandas relativas a  $2923$  e  $2852\text{ cm}^{-1}$  e  $1514$ ,  $1410$  e  $1515\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento de grupos  $C-H$  respectivamente que indica que ocorreu a formação de alcanos no bio-óleo, e principalmente as bandas de  $2924$  e  $2750$  tiveram um aumento significativo. [250] Para o biochar, também pode-se observar as mesmas bandas, porém de menor intensidade.



**Figura 20: Espectros obtidos na análise de infravermelho para a semente do algodão (biomassa) e os produtos obtidos na pirólise: bio-óleo e biochar.**

O espectro FTIR da semente de algodão apresenta uma banda pronunciada entre 1745 e 1545  $\text{cm}^{-1}$ , que indica a presença do grupo carbonila C=O derivados de componentes do óleo e da proteína que constitui a semente do algodão. [124,319,320] Esta banda pode ser observada com mais intensidade no bio-óleo, indicando a presença de cetonas, aldeídos, ésteres e ácidos carboxílicos. [309]

Para a semente do algodão, o espectro também apresenta pequenas bandas na região de 1514 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  são misturas de deformações e vibrações de flexão  $\text{CH}_2$  e C-O-H, e uma série de pequenas bandas na região 1100-780  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a grupos com ligações entre C-O e C-C. [315-318] No bio-óleo pode ser observada também uma banda pronunciada entre 1413 - 1484  $\text{cm}^{-1}$  que representa interações do tipo C=C indicando a presença de alcenos e compostos aromáticos. [124,250,309]

A banda observada para a semente de algodão, em 1030  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída aos alongamentos C-O, C = C e C-C-O, e assim como na borra residual do café, está associada aos componentes da biomassa, que para o bio-óleo não são detectadas, indicando a degradação das estruturas da celulose, hemicelulose e lignina. [250, 251, 309]

Para o espectro do biochar observa-se que há um resíduo de material orgânico, devido às bandas ainda existentes, mas com intensidade muito baixa, em aproximadamente  $1650\text{ cm}^{-1}$  observou-se a deformação axial referente a C=O de ácidos graxos. [309] Em torno de  $1100\text{ cm}^{-1}$ , observa-se uma banda muito pequena, a qual pode ser associada aos componentes das cinzas. [301]

#### 4.3.4. Análise e Caracterização do Biochar Ativado

##### 4.3.4.1. Análise Elementar – CHN

Realizou-se a análise elementar, para comprovar se ocorreram mudanças na composição do biochar, depois de ser ativado. A **Tabela 4** apresenta os resultados da análise elementar das amostras de biochar ativado e, para fins de comparação, os valores para os biochars não ativados foram incluídos na tabela.

**Tabela 4: Resultados da Análise Elementar (CHN) e razões atômicas para o biochar sem ativação e ativado com solução alcalina de NaOH e ativado com  $\text{K}_2\text{CO}_3$  proveniente da borra residual do café e semente de algodão**

Biochar borra residual do café						
Ativação	N (%)	C (%)	H (%)	O (%)*	H/C	O/C
Com NaOH	$3,89 \pm 0,10$	$72,96 \pm 0,30$	$2,72 \pm 0,08$	$20,43 \pm 0,33$	$0,45 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,02$
Com $\text{K}_2\text{CO}_3$	$0,91 \pm 0,04$	$58,53 \pm 0,22$	$0,95 \pm 0,09$	$39,61 \pm 0,16$	$0,19 \pm 0,02$	$0,51 \pm 0,01$
Sem ativação	$4,66 \pm 0,07$	$73,68 \pm 0,01$	$2,51 \pm 0,01$	$19,15 \pm 0,07$	$0,41 \pm 0,01$	$0,19 \pm 0,02$
Semente de algodão						
Ativação	N (%)	C (%)	H (%)	O (%)*	H/C	O/C
Com NaOH	$3,86 \pm 0,29$	$67,71 \pm 0,28$	$2,58 \pm 0,01$	$25,85 \pm 0,57$	$0,45 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,01$
Com $\text{K}_2\text{CO}_3$	$0,72 \pm 0,01$	$55,72 \pm 0,43$	$1,04 \pm 0,07$	$42,52 \pm 0,35$	$0,22 \pm 0,02$	$0,57 \pm 0,01$
Sem ativação	$5,75 \pm 0,25$	$64,56 \pm 0,01$	$2,34 \pm 1,74$	$24,52 \pm 1,98$	$0,43 \pm 0,32$	$0,28 \pm 0,02$

(\*) calculado por diferença

Na **Tabela 4** podemos observar que as amostras de biochar da borra residual do café, com ativação alcalina, o teor de carbono e nitrogênio tiveram pequenas variações, de aproximadamente 74% e 5% para 73% e 4% respectivamente e a para a semente de algodão ocorreu uma variação de aproximadamente 6% para 4% para nitrogênio e de 65% para 68% para o carbono.

Os teores de hidrogênio e oxigênio para o biochar ativado da borra residual do café, apresentaram pequenas variações, ocorreu um aumento de 0,2% de hidrogênio e para 1,2% para o oxigênio. Para as proporções atômicas de H/C e O/C a variação foi de 0,41 e 0,19 para 0,45 e 0,21 respectivamente.

Para o biochar da semente de algodão, os teores de hidrogênio e oxigênio também demonstraram pequenos aumentos, variando em 0,24 e 1,33 respectivamente. Para as proporções atômicas a variação de H/C foi de 0,43 para 0,45 e O/C de 0,28 para 0,29.

O crescimento dessas proporções atômicas no biochar são consistentes com o enriquecimento relativo de O e H e redução de C e N. A modificação alcalina pode aumentar a presença de grupos funcionais contendo oxigênio e hidrogênio nas superfícies dos biochars modificados, [327,333] o aumento de oxigênio também pode estar relacionado com a remoção de grande parte das cinzas do material carbonáceo, provocado pelo tratamento alcalino. [328,329]

Resultados similares foram observados no estudo de Ding et al. (2016), onde o biochar obtido da pirólise lenta da madeira de nogueira foi modificado com solução de NaOH, e após a modificação apresentou pequenas alterações no teor da composição elementar do biochar. Neste estudo a área superficial, capacidade de troca de cátions e a estabilidade térmica foram significativamente melhoradas pelo tratamento alcalino com NaOH. [333]

Para o biochar da borra residual do café em que o agente ativante foi  $K_2CO_3$ , juntamente com atmosfera inerte e alta temperatura, obteve-se uma redução dos teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio de aproximadamente 73% para 58%, 4,6% para 0,91% e 2,5% para 0,95% respectivamente. As proporções atômicas também apresentaram variações significativas, a proporção de H/C diminuiu de 0,41 para 0,19, na proporção de O/C ocorreu um aumento de 0,19 para 0,51.

O biochar da semente de algodão, como se pode observar na **Tabela 4**, também apresentou resultados similares, com a redução dos teores de carbono, nitrogênio, hidrogênio e também da razão atômica H/C, e em contrapartida ocorreu um aumento significativo para o teor de oxigênio, de aproximadamente 24% para 42% e para razão atômica O/C de 0,28 para 0,57.

Em atmosfera inerte, o carbonato de potássio e o óxido de potássio proveniente da decomposição do carbonato, são reduzidos pelo carbono em temperaturas entre 700 °C e 800 °C e o carbono consumido nestes processos dá origem à porosidade do



biochar, o que sugere o motivo da diminuição significativa do teor de carbono nas duas amostras de biochar depois da ativação. [205]

O aumento do volume de microporos na superfície do biochar, está relacionado com a quantidade de CO<sub>2</sub> e CO liberados durante o tratamento térmico de ativação com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, onde o processo de ativação é mais eficaz quanto menor a estabilidade térmica do carbonato na presença do biochar, sendo que o carbonato de potássio é estável a temperaturas superiores a 700 °C. [205,206]

Além disso, a natureza química da superfície do biochar ativado pode ser alterada em função da capacidade destes materiais de ancorar covalentemente grupos funcionais em sua superfície, tais como hidroxilas, carbonilas, carboxilas, possibilitando o desenvolvimento de materiais com diferentes características químicas superficiais (neutra, básica ou ácida). [205]

O aumento da razão atômica O/C pode ser observado para os biochars provenientes dos dois métodos de ativação, o que pode indicar a presença destes grupos funcionais oxigenados na superfície, contribuindo para uma maior capacidade de troca de cátions do biochar. [205,206,331,332] Outro parâmetro que pode ser descrito por esta razão molar, é a hidrofiliabilidade superficial do biochar, uma vez que esta relação é indicativa do conteúdo dos grupos polares.

A relação H/C tem sido utilizada como representante do grau de carbonização, uma vez que H está associado principalmente à matéria orgânica do material. Como os biochars ativados com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> envolvem altas temperaturas, sugere-se que devido ao maior grau da carbonização, este é um dos motivos da diminuição drástica do teor de hidrogênio das amostras e em consequência da relação H/C. Esta relação reduzida também pode ser um indicativo de uma maior aromatização das moléculas. [206,331]

#### 4.3.4.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

As **Figuras 21** e **22** apresentam os espectros de infravermelho, para as amostras de biochar da borra residual do café e semente de algodão, ativados com NaOH e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Os espectros FTIR das amostras de biochar não ativado foram incluídas nas figuras para facilitar a visualização de possíveis mudanças.

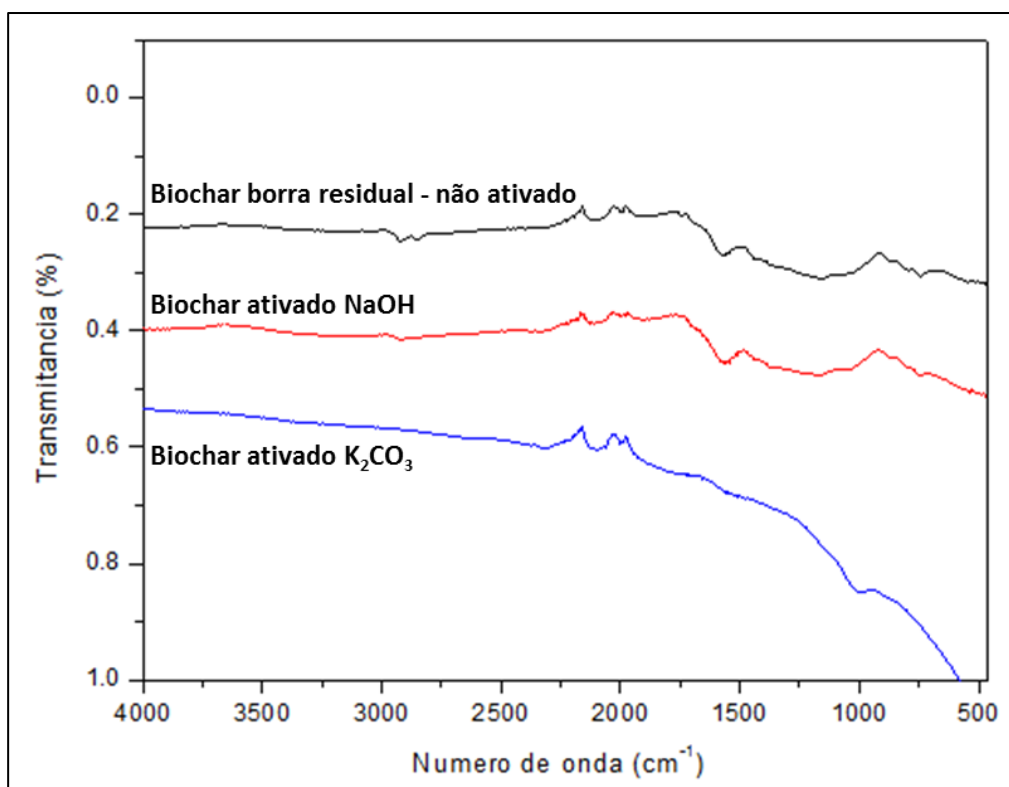


Figura 21: Espectros obtidos na análise de infravermelho para o biochar da borra residual do café sem ativação, ativado com NaOH e ativado com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

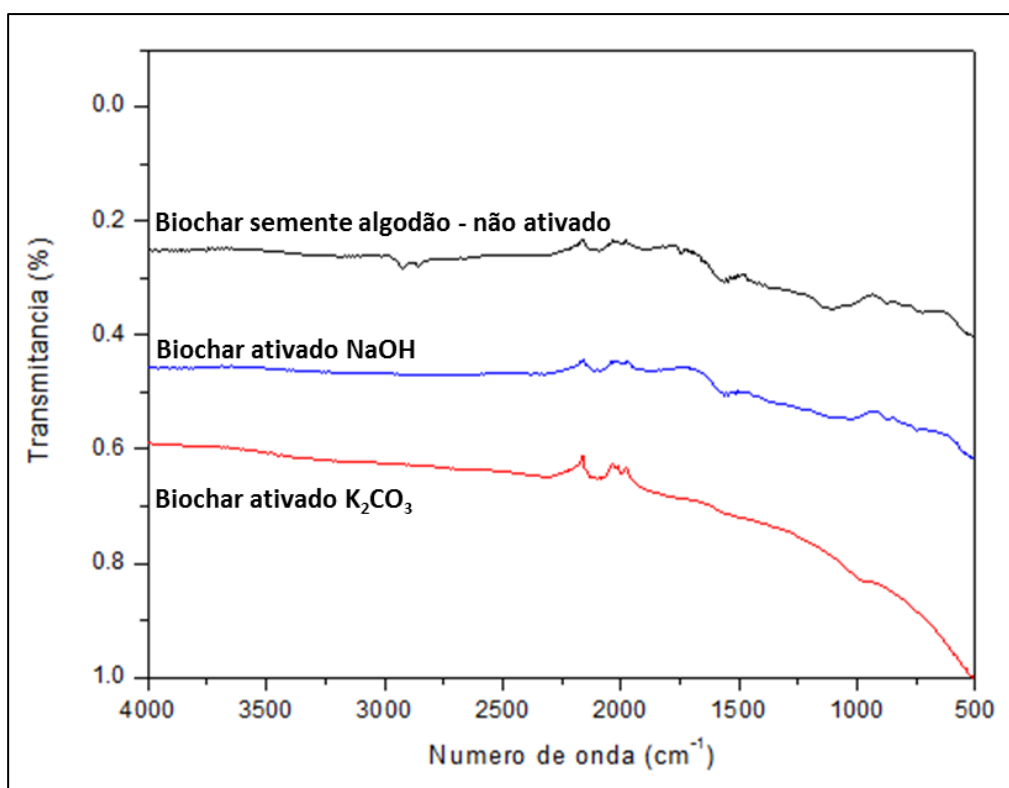


Figura 22: Espectros obtidos na análise de infravermelho para o biochar da semente de algodão sem ativação, ativado com NaOH e ativado com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Na **Figura 21**, pode-se observar que para o biochar não ativado e o biochar ativado com NaOH, proveniente da borra residual do café, os picos de absorção na região entre 1500 e 1614  $\text{cm}^{-1}$ , indicam a possível presença de compostos inorgânicos, tais como silicatos de alumina, carbonatos, óxidos e sulfetos, permaneceram inalterados após o tratamento alcalino. [334]

Montes-Morán et al. (2004) reportaram que as bandas observadas nesta região podem ser atribuídas ao alongamento simétrico C=C de grupos aromáticos e também C=O de grupos carboxílicos. [335] Estes espectros também são semelhantes aos relatados por Vargas et al. (2011), que produziu carbonos ativados a partir das vagens da árvore flamboyant (*Delonix regia*). [180]

Os picos localizados em 2908 e 2826  $\text{cm}^{-1}$  associados com ligações do tipo C-H de compostos alifáticos, presentes no biochar sem ativação, aparentemente reduziram a intensidade depois da ativação com solução alcalina e as bandas com intensidade mais baixas permaneceram inalteradas, porém ao observar o espectro do biochar depois do tratamento com  $\text{K}_2\text{CO}_3$  fica evidente que ocorreu a saturação destas bandas no espectro para estas amostras.

O biochar derivado da semente de algodão, apresentado na **Figura 22** demonstrou um comportamento muito semelhante com o biochar da borra residual do café, depois de passar pelos processos de ativação. O espectro de infravermelho para o biochar ativado com  $\text{K}_2\text{CO}_3$  sugere a completa carbonização do material, quando comparado aos espectros do biochar sem ativação e com ativação alcalina e suas respectivas bandas, que podem estar associadas ao alongamento C-H de grupos alifáticos em 2919 e 2841  $\text{cm}^{-1}$ , bandas em torno de 1562  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a grupos carboxílicos e também bandas em 1115  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a vibrações de alongamentos C-O de grupos lactônicos e fenólicos. [337]

Os espectros dos biochars ativados com NaOH, para borra residual do café e semente de algodão, sugerem a presença de vários grupos oxidados em sua superfície com pontos de adsorção polares. Este perfil confere ao biochar maior capacidade de adsorção de substâncias básicas, como pigmentos naturais ou sintéticos [338]. A redução das bandas associadas aos grupos C-H, nos dois casos, pode estar associada a ação desidratante da solução alcalina no material e também remoção de cinzas contidas do interior dos poros.

Chiang, Huang e Chiang (2002) avaliaram a alteração na superfície química de carvão ativado tratado com NaOH e verificaram aumento na concentração de grupos

funcionais contendo oxigênio (passando de 40 a 88%, dependendo da concentração de base utilizada). [339]

Os espectros analisados (**Figuras 21 e 22**) referentes aos materiais obtidos antes e após o tratamento térmico com  $K_2CO_3$  demonstram a capacidade do agente ativante em alterar a superfície química dos biochars, porém não é possível uma identificação precisa da natureza dos grupos funcionais presentes devido, a saturação das bandas características.

Apenas uma banda de absorção é aparente nos espectros dos biochars ativados por esta metodologia. Esta banda é mais pronunciada no espectro do biochar da borra residual do café, em  $991\text{ cm}^{-1}$  e para o biochar da semente de algodão em  $980\text{ cm}^{-1}$ , pode estar associada ao estiramento dos grupos C-O devido aos grupos funcionais de éteres, lactonas, éteres, álcoois ou fenóis. [337]

Shin *et al.* (1997) avaliaram o comportamento de fibras de carvão ativado quando submetidos a tratamento térmico a 600, 1100 e 1200 °C e observaram que após o tratamento térmico ocorre a redução de grupos contendo oxigênio, tornando o carvão com características mais hidrofóbicas; principalmente quando aquecido acima de 1000 °C. Verificaram também que a redução de grupos carboxílicos ocorre em temperaturas menores que grupos carbonílicos, e que a liberação de C=O de grupos carbonílicos tem relação com o decréscimo de C=C de grupos não aromáticos. [340]

Para melhor identificação dos grupos funcionais presentes na superfície dos biochars ativados pelas duas metodologias, sugere-se que para trabalhos futuros sejam aplicadas técnicas diferenciadas para realizar as medidas no infravermelho, como por exemplo, testar diferentes dispersões do material em pastilhas de KBr.

Embora a informação obtida pelos espectros de infravermelho tenha sido limitada devido à baixa concentração dos grupos funcionais na superfície dos biochars, as bandas de absorção e os picos forneceram informações que estão em concordância com as análises elementares realizadas.

#### 4.3.4.3. pH no ponto de carga zero ( $PH_{PZC}$ )

O efeito do pH na adsorção de contaminantes em solução, pode ser descrito com base no ponto de carga zero ( $pH_{ZPC}$ ). Esta análise foi realizada para avaliação das possíveis diferenças significativas entre o biochar proveniente do processo de pirólise

para as duas biomassas estudadas (borra residual do café e semente de algodão) e os mesmos biochars, depois de passar pelos dois processos de ativação aplicado.

O ponto de carga zero é o ponto em que a carga líquida que circunda as partículas do adsorvente é zero, ou seja, quando a soma das taxas positivas de superfície equilibra a soma de cargas negativas de superfície. Os valores de  $pH_{PZC}$  permitem identificar um aumento da acidez ou basicidade após tratamentos de modificação superficial para o biochar, como por exemplo, processos de oxidação da superfície. [192]

De acordo com os modelos estudados, [271,272] quando o  $pH_{PZC}$  é 7 (sendo este o valor do pH da água), o pH da mistura (biochar-água) será independente da massa da amostra existente.

Os biochars que possuem  $pH_{PZC} < 7$  são denominados de carvões ácidos e os que apresentam  $pH_{PZC} > 7$  são considerados carvões básicos. Quando o  $pH_{PZC}$  difere de 7, esta variação resulta da dissociação de grupos ionizáveis na superfície. [192]

O valor de pzc caracteriza a superfície do adsorvente, pois quando a solução biochar-água apresenta um  $pH < pH_{pzc}$ , o adsorvente reagirá como uma superfície carregada positivamente e como uma superfície negativa quando a solução  $pH > pH_{pzc}$ . [272] Desta forma pode-se medir a tendência que a superfície de um determinado material ativado tem para ficar carregada positiva ou negativamente.

Portanto, para valores de pH acima de 7, ocorre um aumento na densidade de cargas negativas na superfície do adsorvente, o que favorece a adsorção de corantes catiônicos. [192,272]

Os efluentes industriais de corantes, normalmente contém compostos que são difíceis de tratar pelos métodos convencionais, e alguns resultados indicam que a adsorção destes contaminantes depende de interações eletrostáticas e de dispersão entre o contaminante e a superfície de grupos carboxílicos do adsorvente. [235,192]

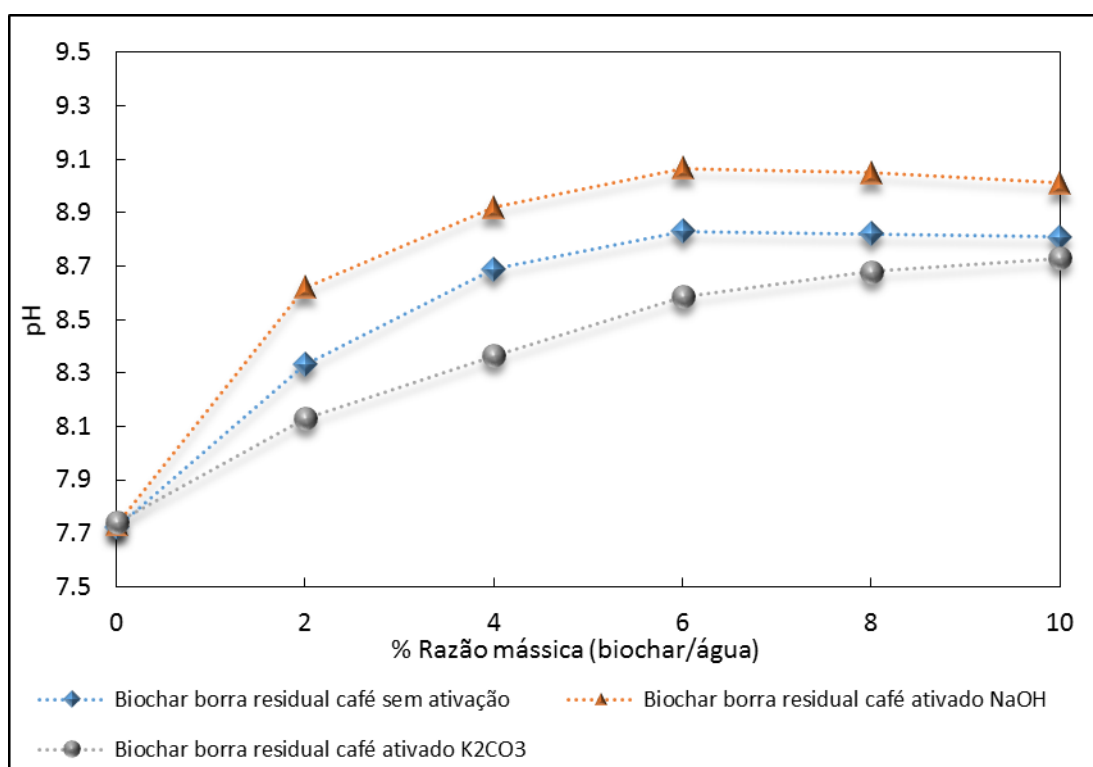
A adsorção de cátions é favorecida quando o pH da solução é maior que o PZC, enquanto que a adsorção de ânions é favorecida em valores de pH menores que o pH no PZC. Sendo o azul de metileno um corante catiônico sua adsorção é favorecida em valores de pH acima do PZC, como observado por outros autores. [165,166,236,237]

Esta melhoria significativa na adsorção é atribuída principalmente às forças dispersivas entre a superfície de carbono e as moléculas de corante. Dois tipos de mecanismos, isto é, forças eletrostáticas e interações dispersivas, estão envolvidos na adsorção de moléculas de corantes orgânicos em carvões ativados. O último emerge

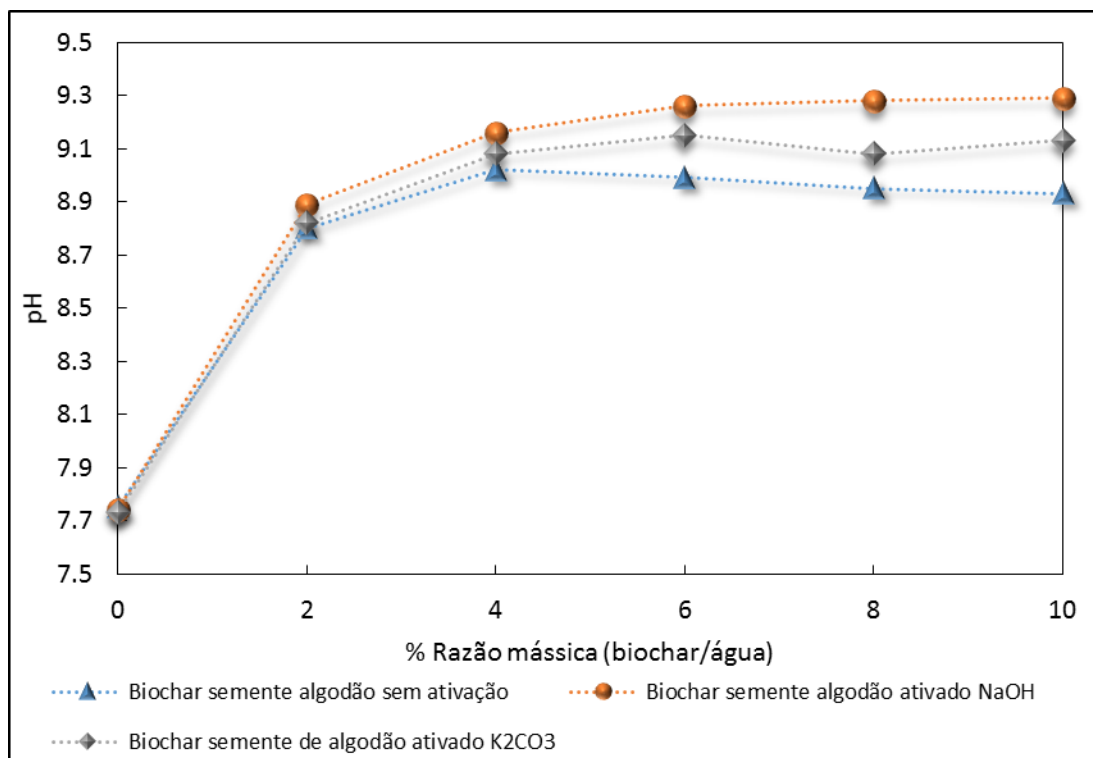
das interações entre os elétrons  $p$  deslocalizados nos sítios de bases de Lewis nos planos basais do carbono e os elétrons livres das moléculas de corantes presentes nos anéis aromáticos e ligações múltiplas. [147,201]

A menor adsorção do azul de metileno em um pH ácido é associada à protonação do corante em presença de íons  $H^+$  em excesso, competindo com cátions do corante pelos sítios ativos disponíveis. Com o aumento do pH do sistema, o número de sítios carregados positivamente diminui enquanto aumenta o número de sítios carregados negativamente e favorece a adsorção devido à atração eletrostática. [201]

Nos gráficos das **Figura 23** e **Figura 24** são apresentados os resultados das medições do  $pH_{pzc}$  para o biochar da borra residual do café e para semente de algodão, assim como apresenta-se o  $pH_{pzc}$  dos dois tipos de biochar, ativados pelos distintos métodos aplicados.



**Figura 23: Gráfico de  $pH_{pzc}$  para o biochar da borra residual de café ativado com NaOH e  $K_2CO_3$  e para o biochar não ativado.**



**Figura 24: Gráfico de  $pH_{pzc}$  para o biochar da semente de algodão ativado com NaOH e  $K_2CO_3$  e para o biochar não ativado.**

O biochar não ativado, proveniente da borra residual do café, assim como o biochar da semente do algodão, apresentaram valores de  $pH_{pzc}$  relativamente próximos, de 8,81 e 8,93 respectivamente, o que demonstra que estes biochars já possuem uma natureza de cargas de caráter básico em sua superfície, porém para serem considerados bons adsorventes, precisam um incremento na sua área superficial.

O biochar da borra residual do café, ativado com solução de hidróxido de sódio, apresentou um valor de  $pH_{pzc}$  de 9,01 e para o biochar ativado com carbonato de potássio obteve-se 8,73.

Valores relativamente próximos foram encontrados para o biochar da semente de algodão, que apresentou um valor de 9,29 para o biochar ativado com hidróxido de sódio e de 9,13 quando foi ativado com  $K_2CO_3$ .

Resultados semelhantes, foram obtidos no estudo de Liu et al. (2012) para biochar proveniente da pirólise de biomassas lignocelulósicas, ativados com solução alcalina de KOH. [321]

Foo e Hameed (2012) ilustraram o favorecimento da adsorção de azul de metileno, para o carvão ativado preparado a partir da fibra da palma. O aumento do pH de 2 a 12, promoveu a adsorção de 242,17  $mg\ g^{-1}$  para 280,95  $mg\ g^{-1}$ , e concluíram que para valores de pH acima de 6,97, principalmente devido à interação eletrostática entre as

moléculas de corante catiônico e a superfície de carga negativa aumentaram a adsorção do corante. [192]

No estudo de Bestania et al. (2008) as folhas de uma espécie de planta desértica (*S. vermiculata*) foram pirolisadas e o biochar ativado com cloreto de zinco, para testar a adsorção de azul de metileno e iodo em soluções aquosas. Neste trabalho os autores observaram que em baixos valores de pH ocorria uma diminuição na absorção de corante, enquanto que na faixa de 6 a 8, a eficiência de absorção foi ligeiramente afetada pelo pH. À medida que o pH foi aumentado, a densidade da carga superficial no biochar ativado mudou para um valor de pH de equilíbrio maior do que  $pH_{pzc}$  de 6,4, e o adsorvente tornou-se carregado negativamente, resultando em uma atração melhorada entre a molécula de corante carregada positivamente e a superfície do adsorvente. [324]

No entanto, as capacidades de adsorção dos carbonos dependem das fontes das matérias-primas utilizadas, da preparação e condições de tratamento, como temperatura de pirólise e tempo de ativação. Um carbono adequado deve possuir não só uma textura porosa, mas também uma área superficial elevada, pois além do caráter ácido e básico do carbono que influencia a natureza das isothermas de adsorção de corantes, a capacidade de adsorção depende da acessibilidade dos poluentes na superfície interna do adsorvente, dependendo dos seus tamanhos. [323,325]

Desta forma, com os valores obtidos das medidas do  $pH_{pzc}$  para os biochars ativados, sugere-se que os mesmos possuem em sua superfície características básicas que podem auxiliar na adsorção do corante catiônico azul de metileno em soluções aquosas.

#### 4.3.4.4. Análise dos Biochars por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As imagens das análises de SEM em diferentes ampliações do biochar da borra residual do café e semente de algodão, não ativado e ativados, estão apresentados nas **Figuras 25 e 26**. Estas micrografias exemplificam a técnica para todas as amostras.

Na **Figura 25 (a,b,c)** tem-se as micrografias para os biochars provenientes da amostra de borra residual de café não ativado e ativado (com NaOH e  $K_2CO_3$ ) e na **Figura 26 (a,b,c)**, tem-se as mesmas análises para os biochars da semente de algodão não ativado e ativado (com NaOH e  $K_2CO_3$ ).



A repetição das micrografias do biochar não ativado (**Figura 25(a) e 26 (a)**) com os biochars ativados nas **Figuras 25 (b,c) e Figura 26 (b,c)** permite a comparação direta destes materiais.

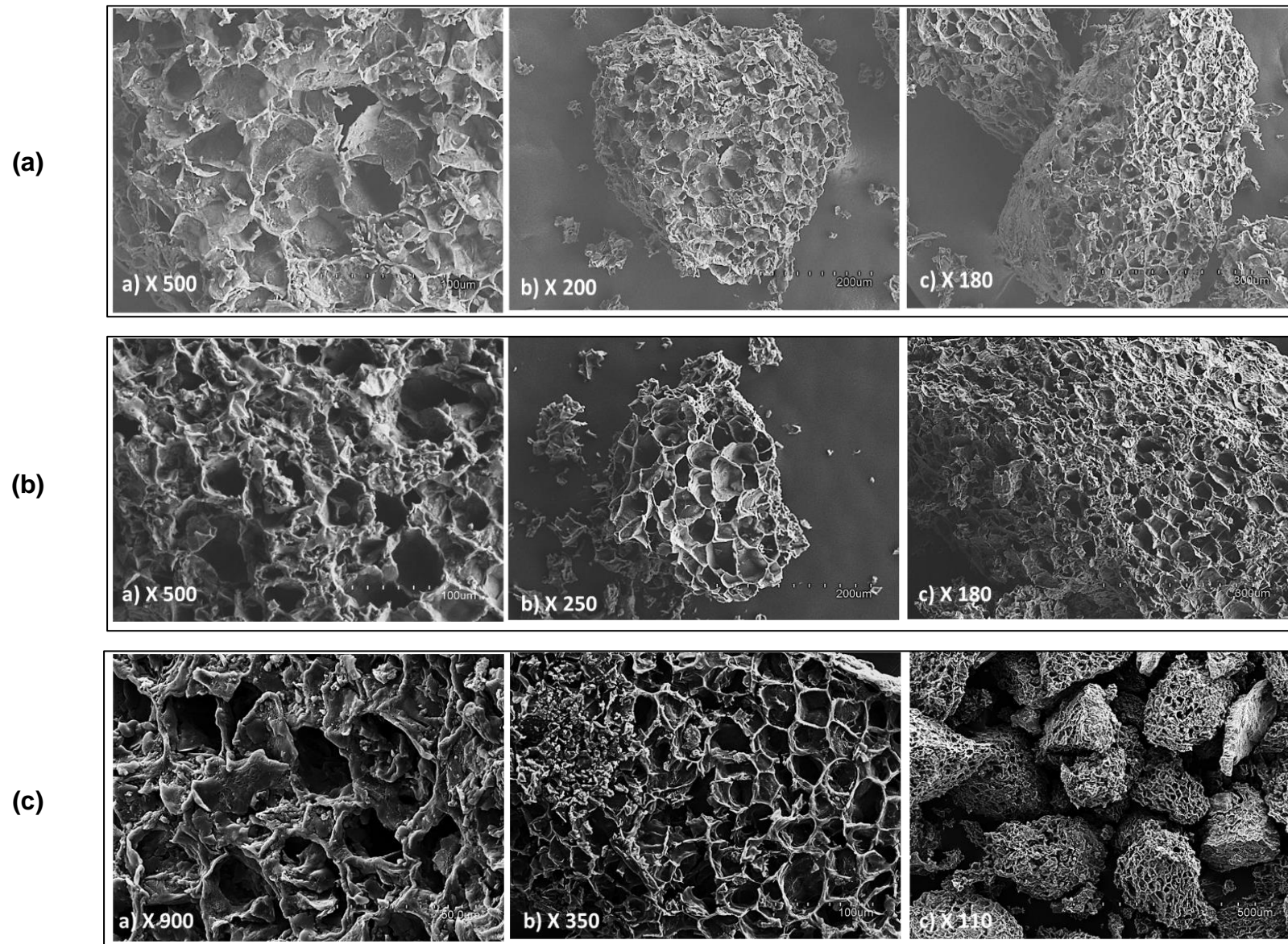


Figura 25: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) do biochar da borra residual do café (a) sem ativação, (b) ativado com NaOH e (c) ativado com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, em diferentes ampliações.

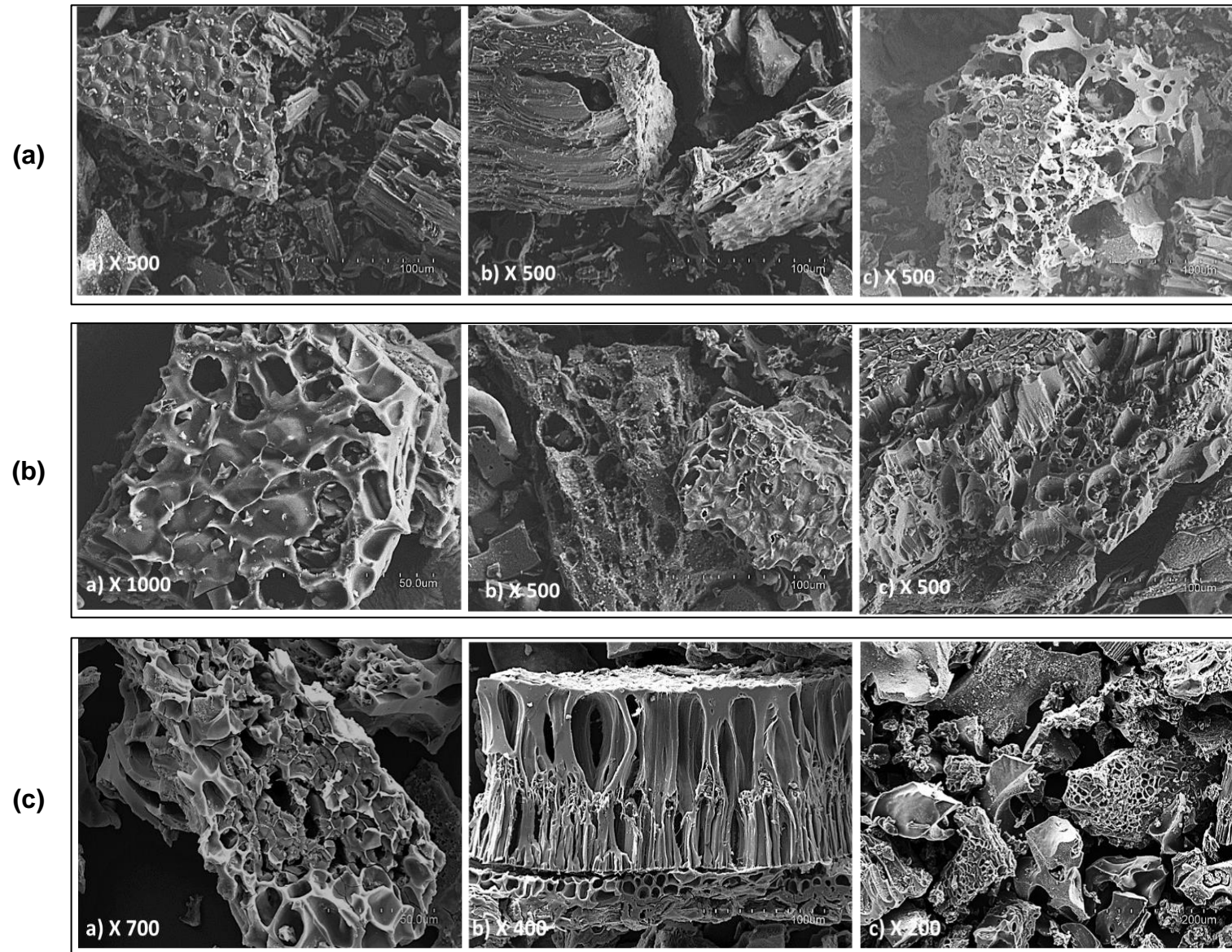


Figura 26: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) do biochar da semente de algodão (a) sem ativação, (b) ativado com NaOH e (c) ativado com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, em diferentes ampliações.

#### 4.3.4.4.1. Biochars Obtidos pela Pirólise da Borra Residual do Café

A partir da observação das micrografias do biochar da borra de café sem ativação e com diferentes ampliações (de até  $\times 500$  vezes), na **Figura 25 (a)** é possível observar uma estrutura lamelar e com certa porosidade.

Esta matriz porosa mostrada pelas imagens do biochar não ativado pode ser explicada pela liberação de voláteis da superfície do material, resultado da degradação térmica ocorrida no processo de pirólise. Juntamente com a microscopia eletrônica de varredura, foram realizadas análises elementares pontuais das amostras por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e quantificação dos elementos presentes na superfície do material.

Nas imagens obtidas para o biochar da borra residual do café ativado com solução alcalina (**Figura 25 (b)**) com ampliações de  $180\times$  a  $500\times$  é possível observar que os poros presentes na estrutura do material foram desobstruídos. Os poros maiores e mais visíveis na estrutura do biochar não ativado, tiveram um aumento no seu diâmetro depois da ativação, e também ocorreu a desobstrução de poros de tamanhos menores, que ficaram mais claramente visíveis. Poros com diâmetros de até  $\sim 25\ \mu\text{m}$  foram medidos.

Quando a pirólise é realizada em atmosfera inerte, os poros formados no processo são pequenos e podem estar bloqueados por substâncias geradas a partir da liberação dos componentes voláteis da matriz carbonosa. Este fenômeno foi observado por Rahman and Saad. (2003), na preparação de carvão ativado a partir de semente de goiaba que produziu um carbono ativado pouco adsorvente devido à desintegração parcial de constituintes orgânicos, uma vez que os poros foram bloqueados por subprodutos de carbonização. [341]

Comparando também as micrografias do biochar ativado com  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (**Figura 25 (c)**) e não ativado (**Figura 25 (a)**) é possível observar, que o biochar não ativado possui uma superfície irregular e heterogênea, com poros de diversos tamanhos e formatos, a amostra ativada apresenta uma característica mais peculiar, com uma superfície e tamanho de poros mais regular, semelhantes a uma estrutura esponjosa. O biochar quimicamente tratado com  $\text{K}_2\text{CO}_3$  destaca-se por apresentar uma porosidade altamente desenvolvida. Na micrografia com ampliação de  $\times 350$  vezes é possível observar mais claramente a diferença entre a área superficial do biochar ativado em

comparação com o biochar não ativado, onde foi possível medir poros com diâmetros maiores, de até ~40  $\mu\text{m}$ .

A formação de estruturas com porosidade mais desenvolvida, resulta da reação entre os átomos de carbono e o  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e o impacto de altas temperaturas no processo de ativação. Neste caso, observa-se que os microporos encontram-se mais desenvolvidos devido à decomposição dos grupos funcionais que podem bloquear a entrada ou residir nos mesmos. [342,343] Dependendo do tempo de ativação, das temperaturas de ativação e das razões de impregnação, a superfície externa dos biochars pode apresentar diversos tamanhos e formas de poros. [344,345]

#### 4.3.4.4.2. Biochars Obtidos pela Pirólise da Semente de Algodão

É possível constatar, através da (**Figura 26 (a)**) que o biochar da semente de algodão apresenta uma estrutura irregular, com presença de poros heterogêneos e em quantidade limitada. A partir das micrografias é possível destacar também que o material em sua totalidade é heterogêneo, pois possui determinadas partículas que indicam uma procedência de estruturas fibrosas, que possivelmente derivam das fibras remanescentes na semente do algodão.

Ao comparar o biochar sem ativação (**Figura 26 (a)**) com o biochar ativado com NaOH (**Figura 26 (b)**) pode-se observar que o tratamento alcalino apresentou um efeito significativo na alteração da superfície do biochar, auxiliando a desobstrução dos poros já existentes, majoritariamente pequenos. Poros com diâmetro de até ~8  $\mu\text{m}$  foram medidos, porém sua morfologia de superfície, ainda apresentou estruturas com baixa densidade de poros desenvolvida, sugerindo-se que outro processo de ativação seria mais eficaz para este tipo de material.

Através das micrografias obtidas para o biochar ativado com  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (**Figura 26 (c)**) e realizando-se a comparação com o biochar não ativado (**Figura 26 (a)**) pode-se observar que ocorreu uma drástica alteração na morfologia de superfície do material, que apresentou uma densidade de poros muito mais elevada, com tamanhos variando entre 8 - 15  $\mu\text{m}$ . A ativação proporcionou o desenvolvimento de uma maior área superficial para este biochar, que antes não podia ser observada para o mesmo. Este material também se destacou por possuir estruturas tubulares (nanotubos) aparentemente côncavas.

Porém, trata-se de um material heterogêneo, como pode ser observado para o biochar sem tratamento e para o biochar ativado (**Figura 26 (a,b,c)**), determinadas partículas do material não apresentam formação de poros mesmo depois da ativação.

#### 4.3.4.4.3. *Discussão dos Resultados Obtidos por SEM*

Segundo Yang et al. (2010) o processo de ativação reorganiza a estrutura de carbono produzindo um esqueleto estrutural mais ordenado. O desenvolvimento dos poros ocorre em quatro etapas: (i) abertura de poros inicialmente inacessíveis, (ii) criação de novos poros, (iii) alargamento dos poros existentes e (iv) fusão dos poros existentes devido à ruptura da parede entre os mesmos. [162]

Os microporos são responsáveis por contribuir com parte da área superficial do adsorvente. Os mesoporos são desejáveis para adsorção de moléculas de tamanho médio e os macroporos não apresentam grande importância nos processos adsorptivos, pois sua função é permitir a passagem das moléculas de adsorbato para os poros menores.

Foi possível observar mudanças mais expressivas na morfologia da superfície do biochar proveniente da borra de café e semente de algodão, após o tratamento com  $K_2CO_3$  em comparação com o tratamento com NaOH, pois uma das consequências do tratamento térmico é a expansão dos poros menores e abertura de novos.

Gao et al. (2015) verificaram que a ativação de carvão com sais alcalinos favorece o aparecimento de mesoporos. Observaram que, principalmente, aqueles carvões ativados com  $K_2CO_3$ ,  $K_2SiO_3$  e  $Na_2Al_2O_4$  apresentaram alta área superficial e mesoporos bem desenvolvidos. [346]

Além dos grupos funcionais presentes na superfície de um material ativado, o preenchimento de poros é outro mecanismo importante para adsorção de compostos orgânicos. [347] A adsorção pode estar associada com as propriedades da superfície dos biochars e a capacidade de adsorção é diretamente proporcional à área de superfície do poro. [348] Zhu et al. (2014) afirmou que as altas áreas superficiais e os volumes de poros do material carbonoso geralmente promovem adsorção de poluentes orgânicos, devido ao efeito proeminente de preenchimento de poros. [349]

Este mecanismo de adsorção também foi relatado por Han et al. (2013) e Inyang et al. (2014) relacionado aos estudos sobre a adsorção de fenol e azul de metileno por biochars de soluções aquosas. [348,350]

As alterações morfológicas e estruturais superficiais no biochar são influenciadas pela temperatura e em geral a área superficial aumenta com o aumento da temperatura. [351,352] A destruição de grupos alquil e ésteres alifáticos e a exposição do núcleo aromático da lignina em temperaturas maiores pode ser responsável pelo aumento da área de superfície [353]. Uma correlação positiva entre o volume de poros e a área superficial sugere que a distribuição do tamanho dos poros é um fator chave responsável pelo aumento da área superficial no biochar e sua capacidade de adsorção de contaminantes. [354]

#### 4.3.4.5. Análise dos Biochars por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).

As análises pontuais foram realizadas especificamente em três pontos distintos de cada amostra, para garantir a detecção de todos elementos que poderiam estar presentes. O mapeamento é realizado a partir de uma determinada área demarcada na micrografia. A análise de EDS é realizada sobre a superfície do material, dando como resposta a composição química da superfície e não a composição total.

A **Figura 27** apresenta o mapeamento elementar para o biochar da borra residual do café sem ativação. Este espectro exemplifica a técnica para todas as amostras. As figuras relacionadas às demais amostras estão apresentadas no **Anexo A**, uma vez que são bastante similares a esta.

O resultado do EDS para a amostra de biochar não ativado derivado da borra de café (**Figura 27**) apresentou Carbono, Oxigênio e Potássio. Obtendo-se aproximadamente 79 % de carbono, 19% de oxigênio e uma pequena contribuição de potássio de 0,9% somando ao total 100% da composição elementar da área selecionada para o mapeamento.

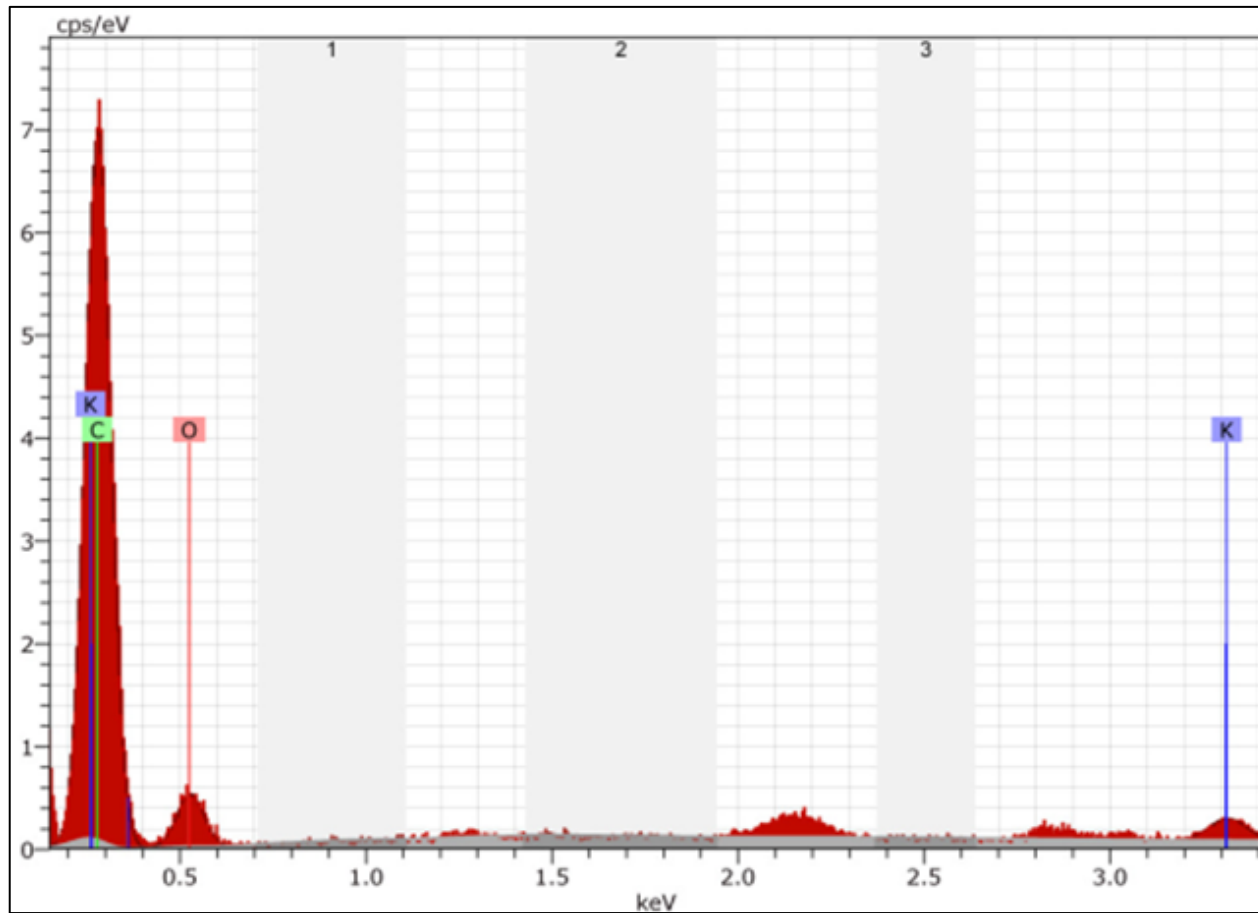


Figura 27: Análise elemental do biochar da borra residual do café sem ativação por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)



A **Tabela 5** apresenta os valores obtidos para as demais amostras cujos gráficos podem ser visualizados no **Anexo A (Figuras A1 e A2)**. Percebe-se um ligeiro aumento nos teores de Carbono e uma ligeira diminuição no teor de Oxigênio com os tratamentos para a ativação dos biochars. Esta variação é mais evidente para o tratamento com  $K_2CO_3$ , chegando a cerca de 5% para mais no caso do carbono e para menos no caso do Oxigênio. Apenas o biochar sem ativação para a borra de café apresentou valor mensurável para o potássio, apesar de apresentar pequena quantidade. Os espectros das demais amostras apresentaram alguns picos relacionados a ouro ou platina, que derivam da metalização prévia das amostras.

**Tabela 5: Valores de Análise Elementar Obtida por EDS para as Amostras de Biochar Analisadas.**

Amostra	Análise	Biochar (BC)	BC/NaOH	BC/ $K_2CO_3$
Café	% C	79,12%	82,34%	84,85%
	% O	19,93%	18,26%	15,53%
	% K	0,98%	n.d.	n.d.
Algodão	% C	80,76%	80,72%	85,34%
	% O	19,23%	19,35%	14,72%
	% K	n.d.	n.d.	n.d.

Um alto teor de carbono ativo pode ser observado para as duas amostras ativadas de biochar da borra residual do café, com boa porosidade para adsorção de moléculas pequenas, devido à microporosidade e mesoporosidade desenvolvida durante a ativação.

Os elementos carbono e oxigênio encontram-se dispersos na estrutura carbonácea de forma homogênea nos dois casos, onde também as impurezas encontradas no biochar sem ativação possivelmente foram removidas durante as lavagens realizadas após os processos de ativação.

Os demais picos presentes nos espectros do biochar da semente de algodão que podem ser observados na **Figura A2**, correspondem aos picos de ouro e platina, uma vez que as micrografias foram realizadas no mesmo dia em que se realizou a análise elementar da superfície, devido à necessidade da metalização das amostras antes da análise, para obtenção das fotos.

Estes picos foram desconsiderados para a análise quantitativa e não contribuem para a composição final detectada na amostra.

Um alto teor de carbono ativo também pôde ser observado para estes materiais, assim como para os biochars ativados da borra residual do café. Esta característica torna estes materiais atrativos para aplicação como adsorventes de contaminantes em meio aquoso, pois possuem uma natureza inerte, são ricos em carbono e apresentaram uma área superficial com elevada densidade de microporos.

#### 4.3.4.6 Isotermas de Adsorção de Nitrogênio – Brunauer, Emmett e Teller (BET)

A análise da propriedade textural dos biochars ativados e não ativados incluiu a determinação da área superficial, volume dos poros e a distribuição do tamanho dos poros. A **Tabela 6**, apresenta os resultados obtidos das propriedades texturais das amostras dos biochar ativados e não ativados para as duas biomassas.

**Tabela 6: Valores das análises realizadas por BET para as amostras de biochar ativadas e não ativadas.**

Amostra	BET Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume do poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) ± 0.0005
Biochar Café Sem Ativação	0,53 ± 0.05	0,5e <sup>-3</sup>
Biochar Café Ativado NaOH	0,97 ± 0.5	1,6e <sup>-3</sup>
Biochar Café K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1403 ± 10	0,10
Biochar Algodão Sem Ativação	0,56 ± 0.05	0,8e <sup>-3</sup>
Biochar Algodão Ativado NaOH	0,73 ± 0.05	2,7e <sup>-3</sup>
Biochar Algodão ativado K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1221 ± 10	0,05

Como pode ser observado na **Tabela 6**, os resultados dos cálculos da área superficial pela adsorção de nitrogênio, para o biochar da borra residual do café e semente de algodão, sem passar por nenhum processo de ativação possui uma baixa adsorção de nitrogênio diretamente relacionado com sua baixa área

superficial, em torno de  $0,56 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para o biochar da borra residual do café e  $0,53 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para o biochar da semente de algodão. Pode-se observar também que o volume de poro, encontrado para estes materiais também é muito baixo.

Os valores de áreas de superfície muito baixas sugerem que poros podem ser parcialmente fechados, dificultando o acesso para adsorção. Este resultado significa que não seria indicado o uso desse biochar como adsorvente sem um prévio tratamento.

Para os biochar ativados com solução de NaOH, ocorreu um discreto aumento na área superficial, porém que não pode ser considerado significativo, para direcionar este material para uso como um eficiente adsorvente de contaminantes. Do mesmo modo, para os materiais ativados com solução alcalina, ocorreu um pequeno aumento no volume dos poros.

Para os biochars da borra residual de café e semente de algodão, não ativados e ativados com solução alcalina, não foi possível um estudo mais detalhado, que pode ser realizado através da construção dos gráficos de isoterma de adsorção de nitrogênio e do diâmetro dos poros, pois eles apresentaram uma área superficial muito baixa. Estes resultados sugerem que a ativação química por este método, provoca uma pequena desobstrução dos poros, com a passagem da solução pelo material, retirando as cinzas residuais que permanecem aderidas na parede dos poros depois do processo de pirólise, porém a desobstrução destes poros não promove o aumento significativo da área superficial e não origina a abertura de novos poros.

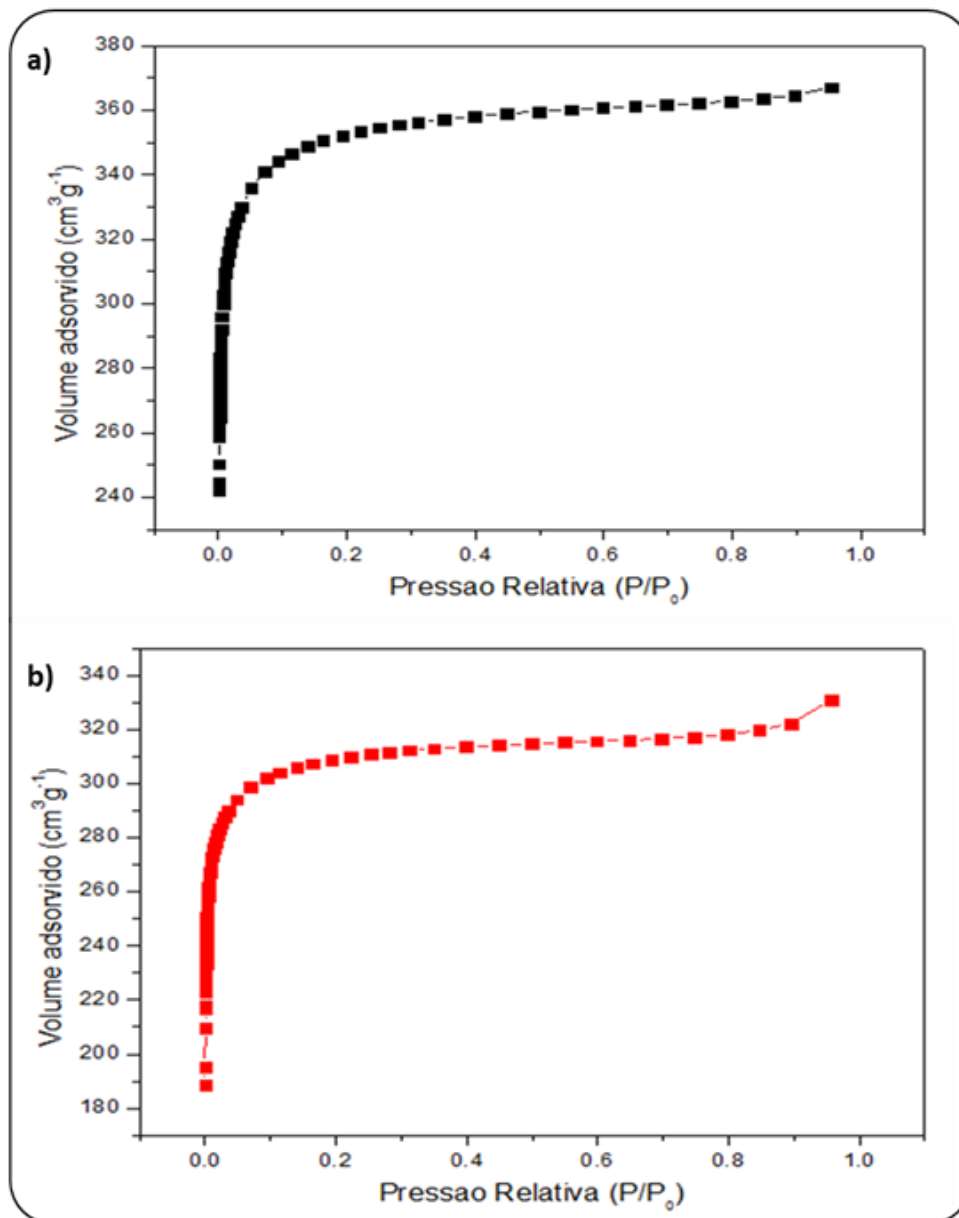
Deng et al., 2011 prepararam adsorventes a partir da haste do algodão (CS), através de ativação com impregnação do material em solução concentrada de ácido sulfúrico (SCS) e ácido fosfórico (PCS) e a caracterização com BET demonstrou baixas áreas superficiais de  $2,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $7,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  respectivamente. [166]

Geralmente, a faixa típica de área superficial para o uso como adsorvente é de  $100 - 3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , porém os materiais mais utilizados comercialmente exibem uma área superficial na faixa de  $300$  até  $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . [158]

Através da **Tabela 6**, observa-se claramente, que os materiais provenientes da ativação do biochar com atmosfera inerte e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , a área superficial aumentou consideravelmente, de **0,53** para  **$1403 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$** , para o biochar da borra residual do

café e de **0,56** para **1221 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>** para a semente de algodão, demonstrando a grande eficácia dessa técnica para o aperfeiçoamento das propriedades texturais deste material. Portanto, com esse grande aumento da área superficial, o biochar torna-se um material de grande potencial de adsorção.

A **Figura 28 (a,b)** representa as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, do biochar da borra residual do café e semente de algodão respectivamente, ativados com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.



**Figura 28: Isotherma de adsorção de N<sub>2</sub> para o biochar ativado com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para (a) borra residual do café e (b) semente do algodão.**

As duas amostras de biochar ativados apresentaram isotermas, segundo classificação da IUPAC, semelhantes à do tipo I.

Essas características são atribuídas para adsorventes com poros pequenos a médios (~ 2 nm), indicando um perfil de adsorção típico de materiais com uma estrutura com alta predominância de microporos. [213]

Segundo Guan-Sajonz H et al., (1997) quando um sólido contém microporos, os campos potenciais de força das paredes de poros vizinhos sobrepõem-se causando um aumento na energia de interação entre as paredes porosas do sólido e as moléculas do gás. Este fenômeno resulta em um aumento na adsorção, especialmente em baixas pressões relativas ( $P/P_0$ ), devido à incapacidade do reduzido diâmetro dos microporos (< 2 nm) em acomodar um maior número de moléculas do gás. A adsorção em maiores pressões relativa é pequena e tende a se estabilizar. Por isso, a isoterma do tipo I é caracterizada por um patamar que segue quase paralelo ao eixo de pressão relativa. [87]

O gráfico da distribuição dos poros do biochar ativado com  $K_2CO_3$ , da borra residual do café e semente de algodão, respectivamente, está apresentado na **Figura 29 (a,b)**.

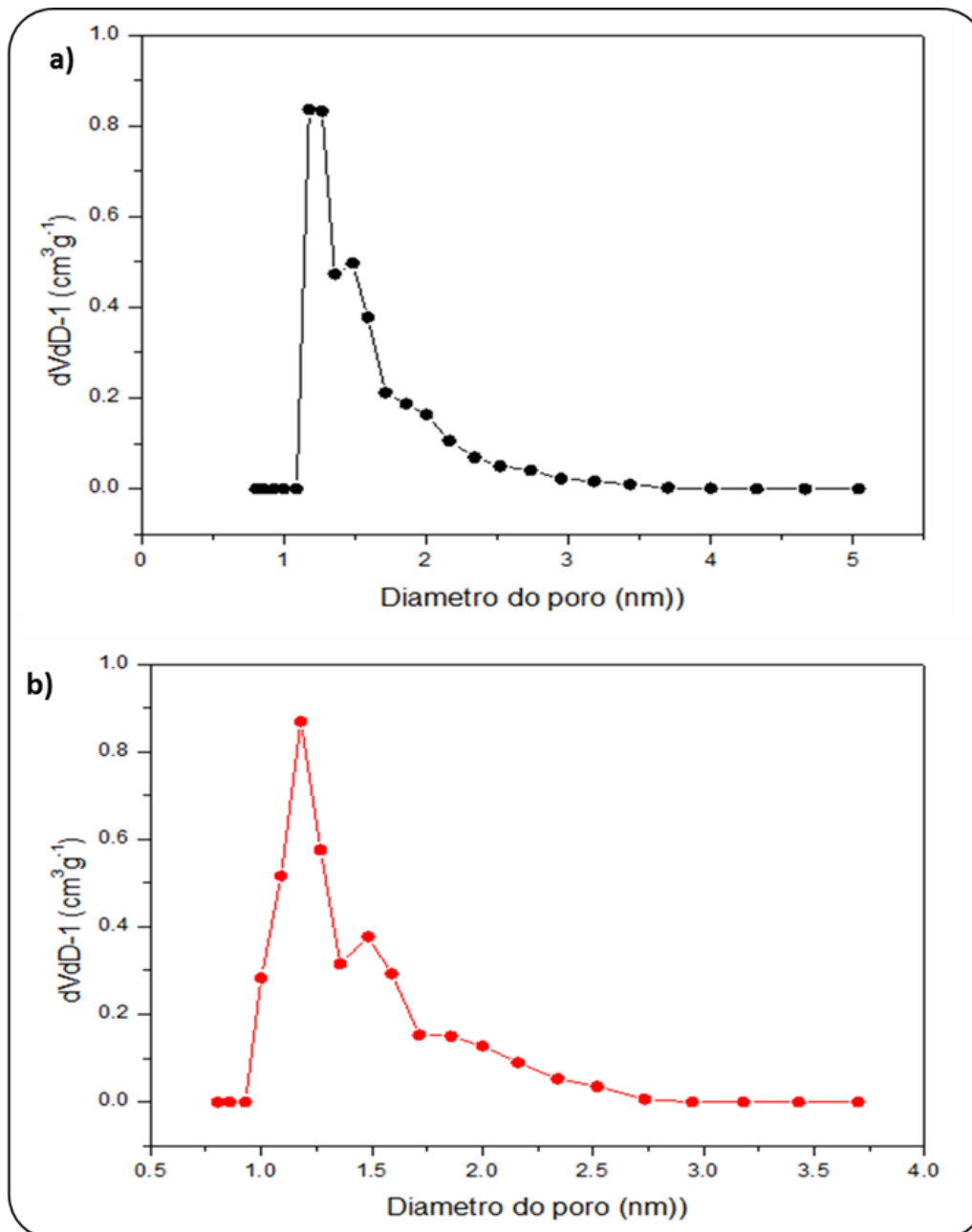


Figura 29: Distribuição de microporos através do método DFT (Teoria de Densidade Funcional), para os biochars ativados com  $\text{K}_2\text{CO}_3$  para (a) borra residual do café e (b) semente do algodão.

A Figura 29 (a,b) mostra a distribuição e diâmetro dos poros para as amostras de biochar da borra residual do café e semente de algodão, ativados com  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , calculados usando o método (DFT). Estas figuras mostram que uma das estruturas predominantes nos biochars ativados é constituída por microporos, com diâmetros inferiores a 2 nm e região favorável à alta capacidade de adsorção de gases ou moléculas orgânicas com pequenas dimensões.

A **Figura 29 (a)** apresenta a região de microporos, com grande densidade de poros entre aproximadamente 1,2 – 2 nm. Na **Figura 29 (b)** também podemos observar uma maior abundância de microporos no material, principalmente com diâmetros entre 1- 2,5 nm apresentando uma pequena elevação em 1,5 nm.

As moléculas do corante azul de metileno, são acessíveis aos poros com diâmetros maiores que 1,5 nm. [374] Portanto, o material é indicado para adsorção deste contaminante, como também para moléculas pequenas, como dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), água (H<sub>2</sub>O), monóxido de carbono (CO), etc.

Apesar de não ter sido possível a realização das medidas para estimar a distribuição e densidade de mesoporos e macroporos para os biochars em estudo neste trabalho, vale ressaltar, que através dos resultados das micrografias obtidas por SEM apresentados anteriormente, além de uma estrutura microporosa bem desenvolvida, pode-se confirmar a presença de poros com diâmetros maiores, para os materiais ativados com NaOH e principalmente com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. A presença de poros com diâmetros maiores, como por exemplo mesoporos, atribuem a estes materiais características promissoras, elevando a capacidade de retenção de diversos contaminantes orgânicos e inorgânicos.

Os resultados encontrados neste estudo são melhores que os encontrados na literatura para biomassas similares. No estudo de Deng et al., (2010) carvões ativados foram preparados a partir da haste de algodão com diferentes agentes de ativação (KOH e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) sob radiação de micro-ondas, o material ativado com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> apresentou uma área superficial de 621,4 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e a ativação com KOH provomeu resultados melhores, com a formação de uma superfície microporosa, com área superficial de 729,3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. [374]

O estudo de Castro et al., (2011) destaca a preparação de carvões ativados (ACs) usando borra residual de café como precursor para preparação de carvão ativado, com dois agentes de ativação diferentes: vapor de água (ACW) e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ACK). Esses ACs apresentaram a natureza majoritariamente microporosa e área superficial (BET) de 620-950 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. [378]

Portanto com a análise dos resultados obtidos neste estudo de caracterização sugere-se que as condições do processo pirolítico adotado, juntamente com a ativação química utilizada com carbonato de potássio, sugere-se uma rota apropriada para a obtenção de um material poroso a partir da borra residual do café e semente do algodão.

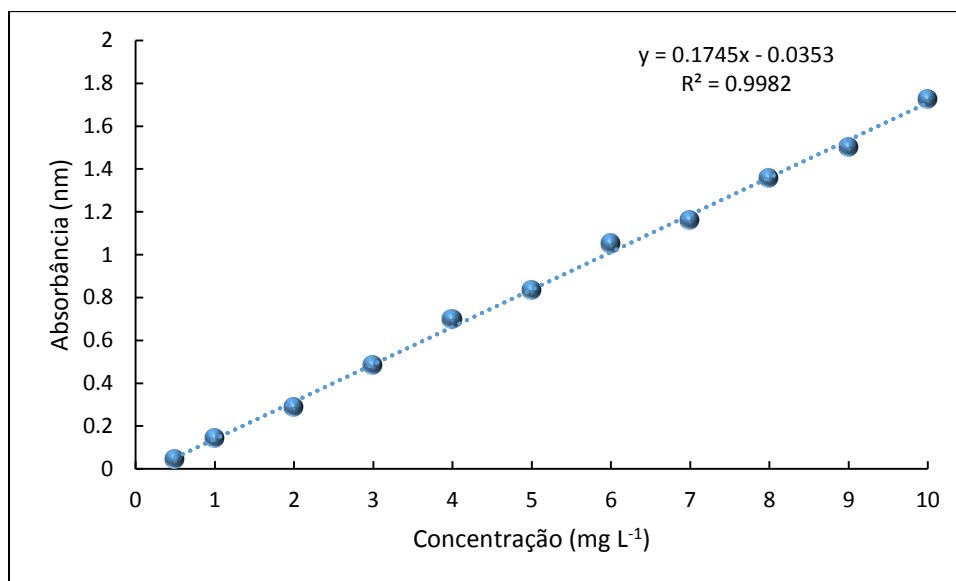
#### 4.3.4.7. Testes de adsorção do corante Azul de metileno como adsorvato para os biochars ativados

Para construção das isotermas, primeiramente foram realizados testes para estudar a cinética de adsorção dos materiais, e assim estimar o intervalo de tempo em que atingem o equilíbrio e saturação. Posteriormente, realizou-se o teste de adsorção a fim de determinar a capacidade de adsorção máxima de cada material para o corante azul de metileno.

Para os ensaios de adsorção foi preparada uma solução estoque aquosa de azul de metileno na concentração de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , e as soluções utilizadas foram diluídas no intervalo de concentrações de 10 a  $450 \text{ mg L}^{-1}$ .

Foi construída uma curva de calibração para o corante azul de metileno, que está representada na **Figura 30**, no intervalo linear de  $0,5 - 10 \text{ mg L}^{-1}$ . Esta curva permite determinar a concentração resultante do adsorvato depois de atingir o equilíbrio quando colocado em contato com as amostras de biochar ativado, obedecendo a lei de Lambert-Beer.

A curva de calibração para o azul de metileno demonstrou uma boa linearidade nas concentrações estudadas com  $R^2 = 0,9982$ .



**Figura 30:** Curva de calibração para o azul de metileno no intervalo linear de  $0,5 - 10 \text{ mg L}^{-1}$  medidos no comprimento de onda de  $665 \text{ nm}$ .



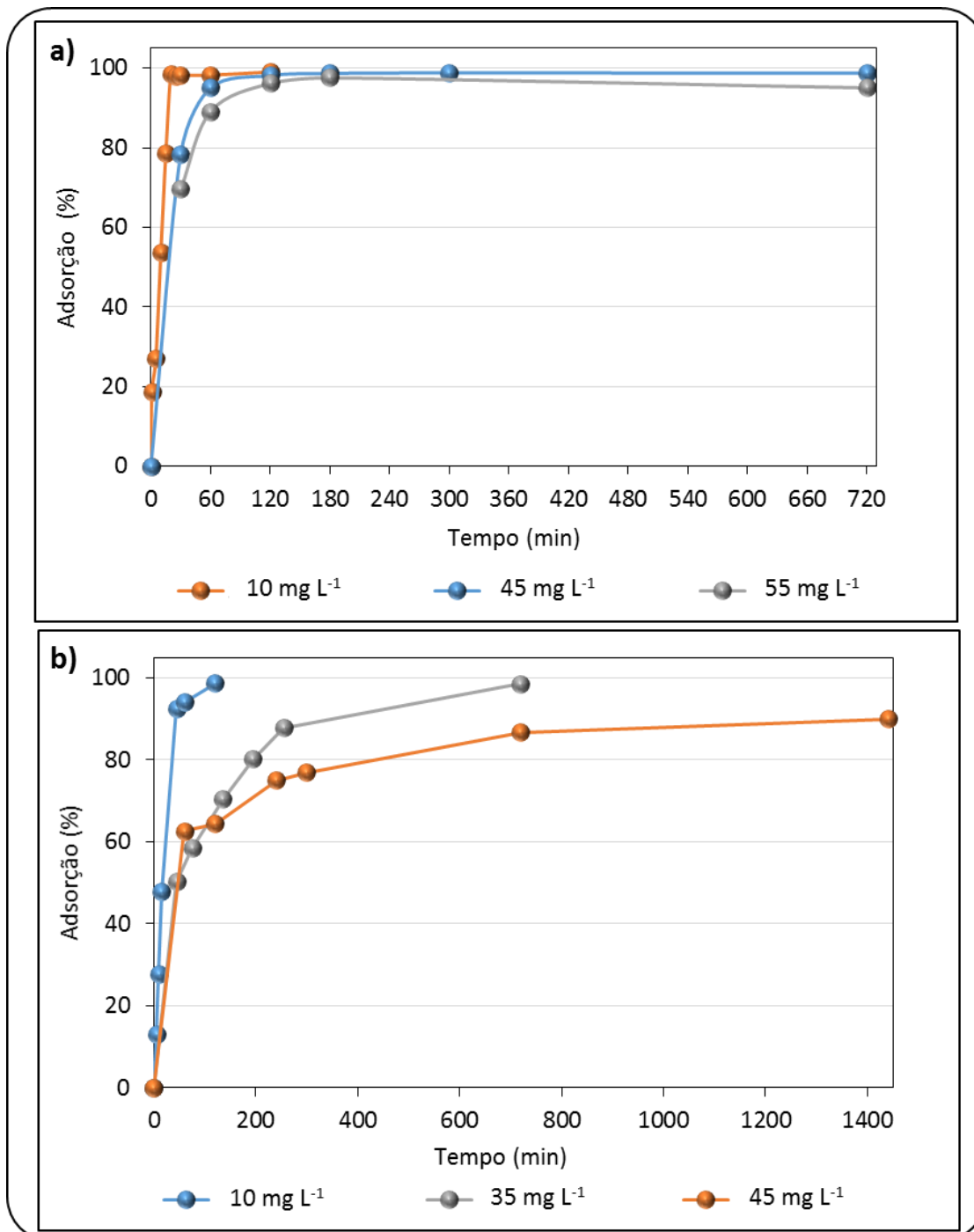
#### 4.3.4.7.1. Cinética de adsorção

O tempo de contato é um parâmetro importante para determinar o tempo de equilíbrio e a cinética do processo de adsorção.

A cinética de um sistema de adsorção descreve a velocidade de adsorção do soluto, a qual controla o tempo necessário de residência do composto a ser adsorvido para que ocorra a sua adsorção na interface sólido-líquido.

Os estudos cinéticos demonstraram que cada material apresentou um tempo distinto para atingir o equilíbrio e adsorção máxima.

As cinéticas de adsorção dos materiais foram investigadas à temperatura ambiente, em concentrações variadas (de 10 a 450 mg L<sup>-1</sup>) do corante azul de metileno, em função do tempo, e as curvas são mostradas nas **Figuras 31 e 32**, para a borra residual do café e semente de algodão, nos dois procedimentos de ativação. Na **Figura 31 (a e b)** tem-se as curvas obtidas para os dois biochars ativados com NaOH.



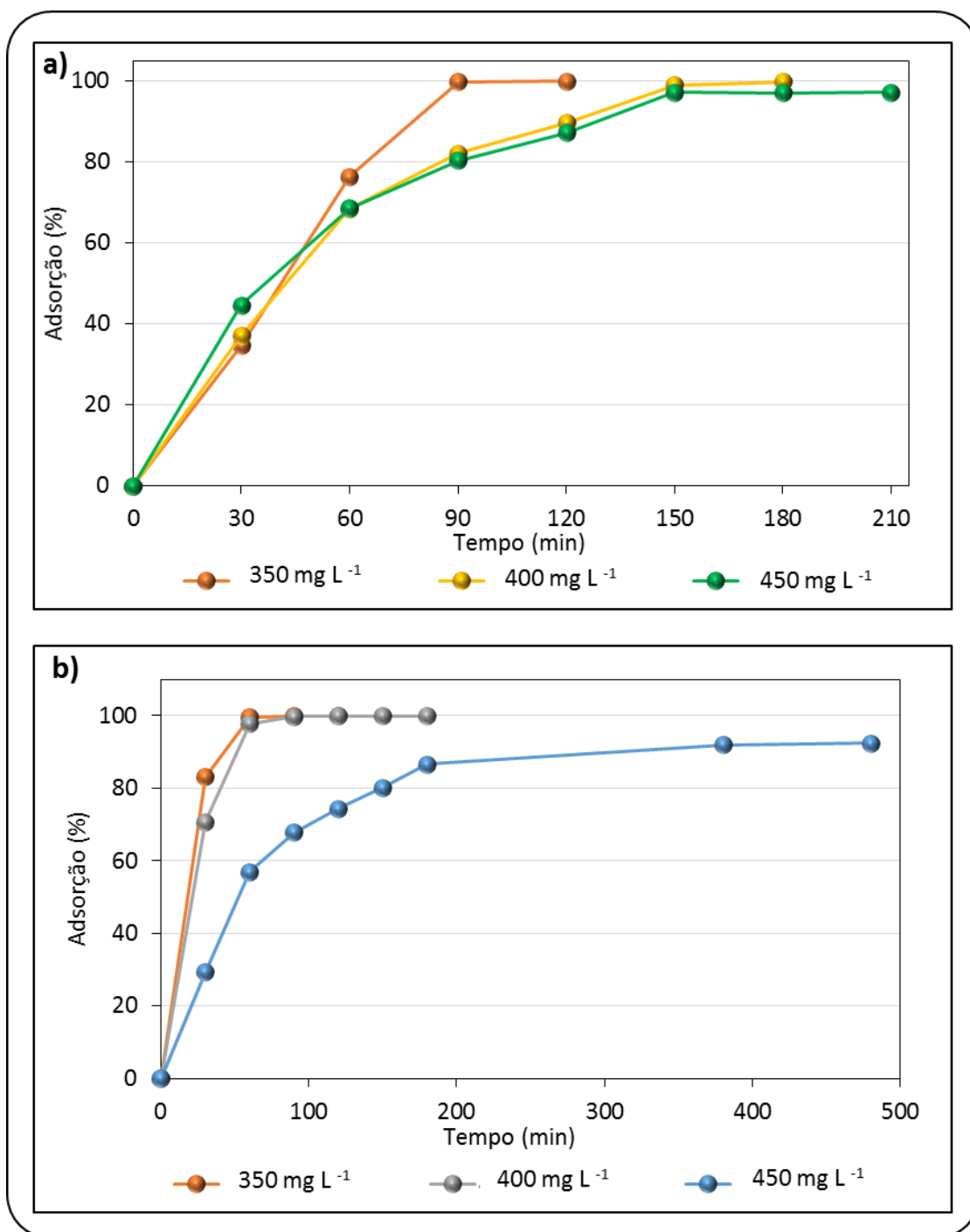
**Figura 31:** Curva cinética com a porcentagem de remoção de azul de metileno em função do tempo de contato para com biochar ativado com NaOH para: (a) borra residual de café em concentrações de 10, 45 e 55 mg L<sup>-1</sup> e (b) semente do algodão em concentrações de 10, 35 e 45 mg L<sup>-1</sup>. As demais condições utilizadas para estes experimentos estão descritas no item 3.6.1

Pode-se observar pela **Figura 31 (a)** que para o caso do biochar ativado da borra residual do café, a maior porcentagem de remoção ocorre nos primeiros 120 min de contato entre o biochar ativado e a solução de azul de metileno, e a adsorção segue lentamente até o equilíbrio ser alcançado.

Neste período de tempo, a remoção do azul de metileno para as concentrações de 10, 45 e 55 mg L<sup>-1</sup> foram de 98,25%, 98,75% e 95,03% respectivamente. Em tempos maiores que de 120 min a porcentagem de remoção permanece sem variações significativas.

Para o biochar ativado da semente de algodão (**Figura 31 (b)**) observa-se que o processo de adsorção atinge o equilíbrio em aproximadamente 720 minutos, removendo neste tempo, para as concentrações de 35 e 45 mg L<sup>-1</sup> uma porcentagem de 95,55% e 86,71%. Para a solução com concentração mais baixa de 10 mg L<sup>-1</sup> observou-se a remoção total do corante, de 99% em 120 minutos.

Em sequência, a **Figura 32 (a e b)** apresenta os resultados das curvas cinéticas obtidas para o biochar da borra residual do café e semente de algodão respectivamente, ativados com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e atmosfera inerte.



**Figura 32:** Curva Cinética com a porcentagem de remoção de azul de metileno em função do tempo de contato para com biochar ativado com  $K_2CO_3$  para: (a) borra residual de café e (b) semente de algodão, em concentrações de 350, 400 e 450 mg L<sup>-1</sup>. As demais condições utilizadas para estes experimentos estão descritas no item 3.6.1

Nos estudos da cinética de adsorção para ambos biochars tratados com  $K_2CO_3$ , nota-se que o processo de adsorção atinge o equilíbrio mais rapidamente, e com uma diferença menor de tempo entre os dois materiais. Para o biochar ativado da borra residual do café (**Figura 32 (a)**) o equilíbrio é atingido em aproximadamente 150 minutos, com 98,95 % e 97,09% de remoção para as soluções de 400 e 450

mg L<sup>-1</sup> respectivamente e para solução de 350 mg L<sup>-1</sup>, 99,94% de remoção do corante foi atingido aos 120 minutos de contato.

Para o biochar ativado da semente do algodão (**Figura 32 (b)**) a porcentagem de remoção em solução mais concentrada de 450 mg L<sup>-1</sup> atingiu o equilíbrio em 180 minutos, com aproximadamente 87% de remoção, e para os tempos superiores a 180 minutos a porcentagem de adsorção permaneceu estável. No caso das concentrações mais baixas, de 350 e 400 mg L<sup>-1</sup>, o maior decréscimo da concentração, de 99,55% e 97,69% respectivamente, ocorreu em 60 minutos de contato.

A capacidade de adsorção aumentou inicialmente com um aumento do tempo de contato devido à presença de locais de adsorção ativos e facilmente disponíveis na superfície adsorvente. [355] Mas, à medida que os sítios do adsorvente se esgotam, a taxa de adsorção torna-se mais lenta e controlada por difusão e finalmente, o equilíbrio é alcançado e não ocorre mais adsorção e a taxa de adsorção se torna igual à taxa de dessorção. [356] Em outras palavras, nos tempos iniciais, distante do ponto de equilíbrio, a cinética é regida pela taxa de reações superficiais e, quando o sistema se aproxima do equilíbrio, ocorre uma mudança no mecanismo predominante das cinéticas das reações superficiais para um mecanismo de difusão intrapartículas. [357]

Bhatnagar (2007) relatou que a adsorção de bromofenóis foi rápida no início do processo de adsorção e 50% da remoção foi obtida em 2 h. Posteriormente, a taxa de adsorção tornou-se lenta e o equilíbrio foi atingido em 8 h. [358]

Pode-se observar, que tanto para a ativação alcalina como para ativação com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, os dois materiais apresentaram um comportamento similar, em relação a concentração inicial de corante. A capacidade de adsorção para todas as concentrações aumentou gradualmente com o aumento do tempo de contato, sendo que nos primeiros 60 minutos, mais de 50% de adsorção foram atingidos em todos os casos. No tempo inicial de contato, existem mais moléculas de corante em solução que possuem alta transferência de massa e aproximação rápida na superfície. No entanto, com a passagem do tempo, a adsorção diminui devido à saturação de poros livres e grupos funcionais ativos e à diminuição das moléculas de azul de metileno em solução.

O equilíbrio de adsorção foi atingido em menores tempos para uma concentração mais baixa, devido ao efeito da menor quantidade de moléculas do corante em solução. Este comportamento foi mais evidente para o biochar da

semente de algodão, que demonstrou uma redução na porcentagem de adsorção mais acentuada na concentração mais alta, de 450 mg L<sup>-1</sup>, como também, em relação às concentrações mais baixas, demorou mais tempo para atingir o equilíbrio. [359]

Zhuang et al. (2016), relataram que a adsorção de azul de metileno em grânulos de grafeno aumentou com o aumento na concentração inicial de solução de corante e tempo de contato e que atingiu o equilíbrio após 1200 min. [360] Resultados semelhantes foram descritos na literatura para a remoção de corantes. [361-365]

#### 4.3.4.7.2 *Isotermas de Adsorção*

As isotermas de adsorção são úteis na determinação de informações importantes sobre o processo de adsorção, como a relação entre a substância adsorvida por unidade de massa do adsorvente e a distribuição das moléculas de adsorbato na interface sólido/líquido quando o equilíbrio é alcançado pelo sistema.

Além disso, estas isotermas indicam como o adsorvente efetivamente adsorverá as substâncias presentes e se o processo requerido pode ser obtido, portanto a análise de dados isotérmicos ajustando-os a diferentes modelos, é importante para encontrar um modelo sustentável que possa ser usado. [366,367]

O comportamento de cada adsorvente foi avaliado, utilizando a **Equação 1**, descrita no *item 2.5.1* para o cálculo da capacidade máxima de adsorção.

Os testes para determinação da capacidade de adsorção dos biochars ativados, foram realizados no intervalo de tempo estimado para cada material, nos estudos de cinética. Para o biochar da borra residual de café e semente de algodão, ativados com solução alcalina, utilizou-se um tempo de contato de 120 e 720 minutos respectivamente, para o biochar da borra residual do café e semente de algodão ativados com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, aplicou-se os tempos de 150 e 180 minutos respectivamente. Os ensaios foram realizados seguindo os padrões de concentração dentro da faixa de leitura do equipamento e o experimento conduzido a 25 °C.

Como observado nos estudos de cinética, as quantidades adsorvidas aumentam com o aumento da concentração de soluto na fase líquida e, a distribuição de adsorbato entre as duas fases representa o equilíbrio de adsorção.

Este equilíbrio é, usualmente, representado pela quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente em função da concentração de soluto na solução, em equilíbrio. [241]

Quando este tipo de estudo é realizado à temperatura constante, estas representações são denominadas isotermas de adsorção de equilíbrio. Após obter os dados de equilíbrio, os mesmos foram ajustados para as isotermas não-lineares, seguindo os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich.

A **Figura 33 (a,b)** apresenta as isotermas de adsorção juntamente com a curvas ajustadas, para o biochar da borra residual do café e semente de algodão ativados com solução alcalina de NaOH, que correlacionam a quantidade de azul de metileno adsorvido por unidade de massa do adsorvente ( $Q_{eq}$ ) com a concentração de azul de metileno remanescente nas soluções ( $C_{eq}$ ).

Os dados obtidos para os ajustes matemáticos realizados estão apresentados na **Tabela 7** em sequência, para facilitar a discussão dos resultados.

A quantidade de azul de metileno adsorvido no tempo necessário para alcançar o equilíbrio, aumentou de 5,92 para 28,45 mg g<sup>-1</sup> com um aumento na concentração inicial de 15 para 75 mg L<sup>-1</sup>, para o biochar ativado da borra de café, para o biochar da semente de algodão os valores aumentaram de 5,89 para 23,82 mg g<sup>-1</sup> para a mesma faixa de concentração, onde o biochar do algodão apresentou uma capacidade de adsorção relativamente mais baixa que o biochar do resíduo de café.

Os resultados obtidos para capacidade máxima de adsorção para os dois materiais, foram maiores do que os resultados descritos na literatura, para o mesmo corante e mesmo processo de ativação com solução alcalina.

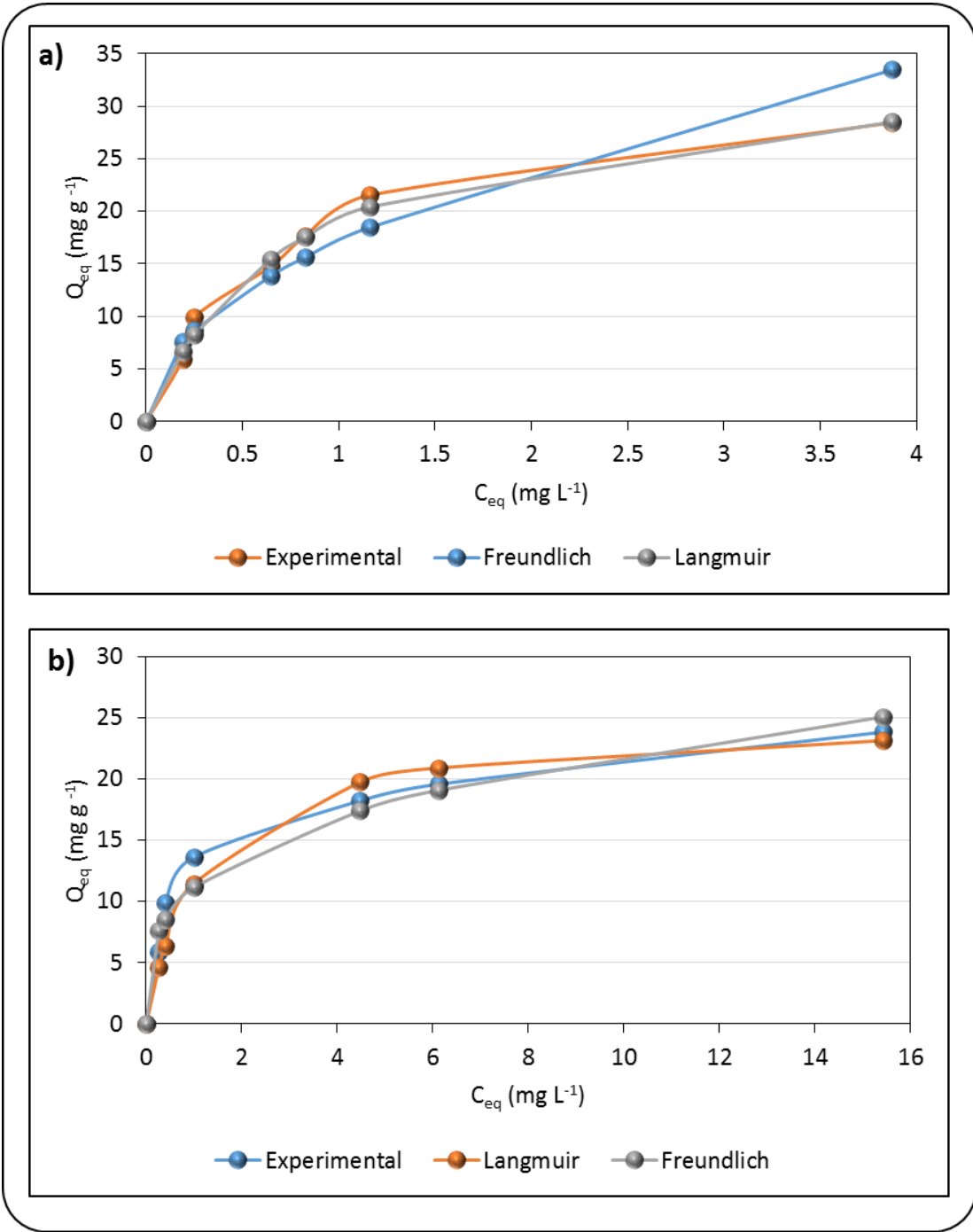


Figura 33: Isothermas de adsorção obtidas a 25 °C para o biochar da borra residual do café ativado com NaOH após 120 minutos de contato (a) e para o biochar da semente de algodão (b) ativado com NaOH após 720 minutos de contato com soluções de azul de metileno em diferentes concentrações ( $Q_{eq}$ = quantidade adsorvida e  $C_{eq}$  = concentração no equilíbrio).



**Tabela 7: Constantes obtidas para a capacidade máxima de adsorção do biochar da borra residual do café e semente do algodão, ativados com solução alcalina de NaOH, ajustados aos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich usando como adsorvato o corante catiônico azul de metileno.**

Amostra de biochar ativado com NaOH	Constantes Langmuir				Constantes Freundlich		
	$K_L$	$Q_0$	$R_L$	$R^2$	$1/n$	$K_F$	$R^2$
Borra residual do café	1,25	34,36	0,01	0,99	0,49	17,15	0,91
Semente de algodão	0,85	24,87	0,01	0,98	0,29	11,15	0,89

No estudo de Muhammad et al. (2013) resíduos provenientes de moinhos de produção de óleo de palma, foram utilizados para adsorver azul de metileno em solução. O material foi carbonizado a 500 °C e ativado com solução de 5 mol L<sup>-1</sup> de KOH. A capacidade máxima de adsorção em monocamada do material ativado foi de 23,53 mg g<sup>-1</sup>, sendo o modelo de isoterma de Langmuir o que melhor se aplicou os dados obtidos. [368]

Pei Liu et al. (2012), produziram biochar a partir da pirólise rápida da casca de arroz que foi adotado como adsorvente para remover a tetraciclina (TC) de solução aquosa. Para melhorar a capacidade de adsorção do biochar, foi realizada uma simples modificação com solução ácido e alcalina. Os resultados mostram que o biochar tratado com solução alcalina possui uma superfície maior do que os tratados com ácido e exibiram um desempenho de adsorção mais efetivo, de 58,8 mg g<sup>-1</sup>. A área superficial mostrou efeitos significativos na adsorção de TC, bem como em grupos funcionais oxigenados, enquanto que o pH inicial da solução teve pequenos efeitos na adsorção de TC nas condições experimentais. [321]

O formato das isotermas obtidas para os dois materiais, demonstra que se trata de isotermas favoráveis, já que neste tipo de curva maiores valores de  $Q_{eq}$  são obtidos para menores valores  $C_{eq}$ , ou seja, o adsorvato permanece preferencialmente no material adsorvente. O modelo de Langmuir foi o que melhor se adequou aos dados experimentais para ambos os materiais. Este modelo assume que a adsorção é um fenômeno químico, que acontece com a formação de uma única camada de adsorvato sobre o adsorvente. [214]

O melhor ajuste da isoterma de Langmuir é evidenciado pelo maior valor de  $R^2$  em relação à isoterma de Freundlich como pode-se observar na **Tabela 7**, onde o biochar ativado da borra de café apresentou um valor de  $R^2=0,99$  e para o biochar ativado da semente de algodão obteve-se  $R^2=0,98$  contra 0,91 e 0,89 respectivamente para a isoterma de Freundlich.

O parâmetro  $K_F$  de Freundlich está relacionado a capacidade de adsorção, no entanto,  $K_F$  não fornece a capacidade máxima de remoção, como no caso da constante  $Q_0$  de Langmuir, uma vez que o modelo de Freundlich não prevê a saturação do adsorvente. [266]

O valor de  $K_L$  de Langmuir pode ser assumido como a constante de equilíbrio do processo e também apresentou valores típicos para a adsorção de azul de metileno. [369, 370, 371]

O parâmetro  $Q_0$  de Langmuir está relacionado com a saturação do adsorvente e é largamente aplicado para comparar a eficiência entre diferentes adsorventes. Para este parâmetro o biochar ativado da borra residual do café apresentou um valor de  $34,36 \text{ mg g}^{-1}$ , e para o biochar da semente de algodão obteve-se um valor mais baixo, de  $24,87 \text{ mg g}^{-1}$ . Cabe destacar também, que os valores de  $R_L$  (**Tabela 7**), obtidos para os dois materiais, também denotam que a natureza da adsorção é favorável onde  $R_L > 1$  indica a adsorção como desfavorável, linear se  $R_L = 1$ , e favorável se  $0 < R_L < 1$ . [226]

O modelo de Freundlich sugere que a adsorção ocorre em camada heterogênea e o fator  $n$  está relacionado à heterogeneidade da camada e intensidade de adsorção. Quando  $n = 1$  indica um processo linear,  $n < 1$  sugere que o processo de adsorção é químico, enquanto  $n > 1$  sugere um processo físico de adsorção. O fator  $1/n$  indica a intensidade da adsorção e representa quão heterogênea é a superfície do material; quanto mais próximo de 0, maior a heterogeneidade da superfície do material analisado. [266] O valor de  $n$  encontrado foi de 2,02 para o biochar ativado da borra residual do café e 3,38 para o biochar do algodão, indicando tratar-se de um processo de adsorção físico, enquanto o fator  $1/n$  encontrado foi de 0,49 para o biochar do café e 0,29 para o biochar do algodão. Porém, o modelo de Freundlich não foi o que apresentou melhores ajustes para estes materiais. Valores de  $n$  para uma adsorção favorável, e que comumente são encontrados na literatura para a adsorção de azul de metileno estão no intervalo de 1 - 10. [192,359,370,372]

De acordo com os resultados encontrados para estes materiais, tendo em conta as caracterizações iniciais, sugere-se que a ativação com solução de NaOH, produziu grupos funcionais básicos na superfície dos biochars, o que propiciou ao azul de metileno, um corante de natureza catiônica, interagir com a superfície dos biochars através de sítios ativos carregados negativamente e em comparação com resultados da literatura, que aplicaram a mesma técnica, [321,368] o biochar

ativado com solução alcalina, tanto para borra residual do café como para semente de algodão demonstraram eficiência na remoção do corante azul de metileno.

A **Figura 34**, apresenta o resultado das isotermas de adsorção e as curvas ajustadas, para o biochar da borra residual do café e semente de algodão ativado com  $K_2CO_3$  e os dados obtidos para os ajustes matemáticos realizados estão apresentados na **Tabela 8**, em sequência.

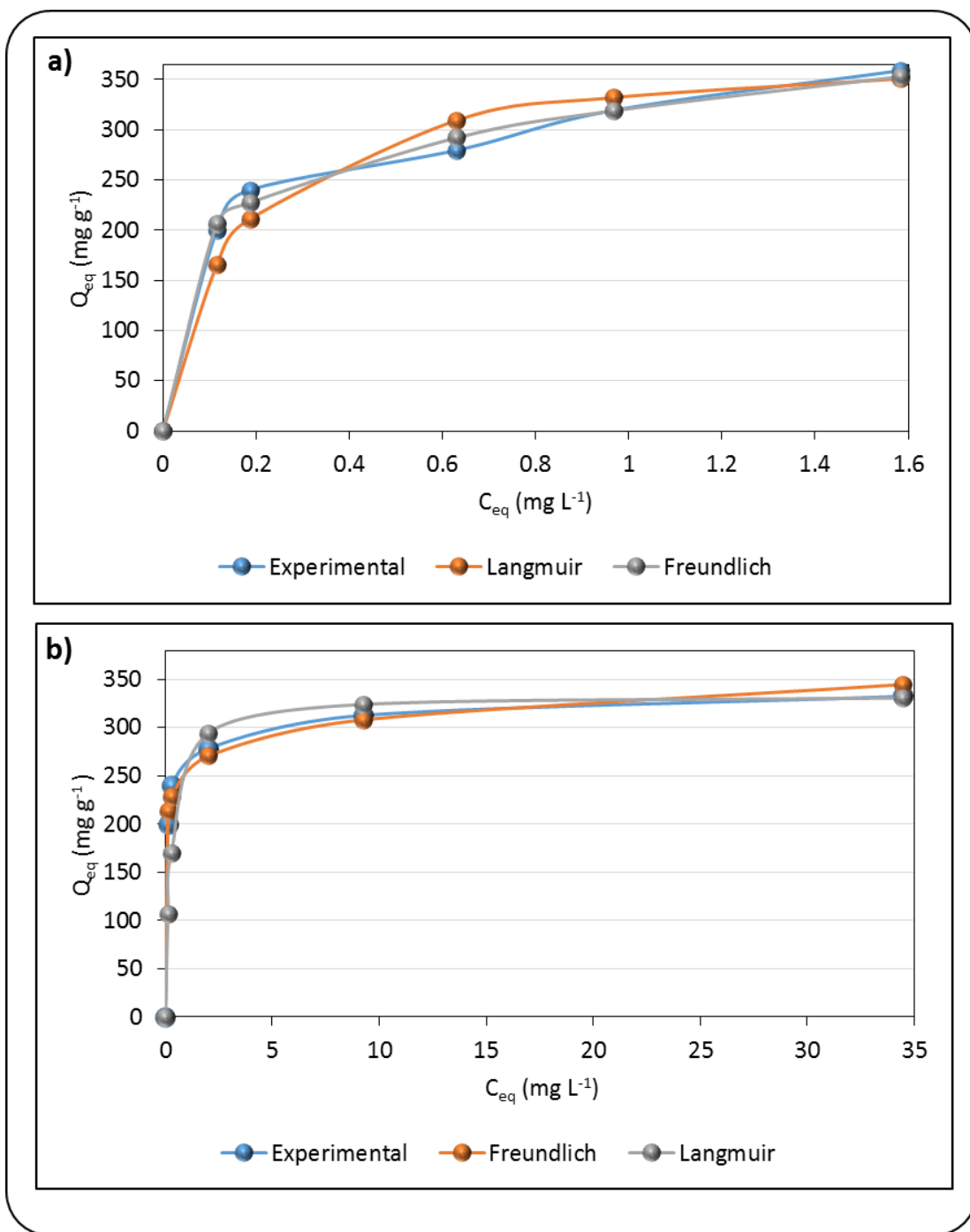


Figura 34: Isothermas de adsorção obtidas a 25 °C para o biochar da borra residual do café ativado com  $K_2CO_3$  após 150 minutos de contato (a) e para o biochar da semente de algodão ativado com  $K_2CO_3$  após 180 minutos de contato (b) com soluções de azul de metileno em diferentes concentrações ( $Q_{eq}$  = quantidade adsorvida e  $C_{eq}$  = concentração no equilíbrio).

**Tabela 8: Constantes obtidas para a capacidade máxima de adsorção do biochar da borra residual do café e semente do algodão, ativados com solução alcalina de  $K_2CO_3$ , ajustados aos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich usando como adsorvato o corante azul de metileno.**

Amostra de biochar ativado com $K_2CO_3$	Constantes Langmuir				Constantes Freundlich		
	$K_L$	$Q_0$	$R_L$	$R^2$	$1/n$	$K_F$	$R^2$
Borra residual do café	6,50	384,61	$3,41e^{-4}$	0,99	0,20	320,92	0,97
Semente de algodão	3,75	333,30	$5,92e^{-4}$	0,99	0,08	254,74	0,94

Pode-se observar através da **Figura 34**, que a capacidade máxima de adsorção de azul de metileno, aumentou de  $199,67 \text{ mg g}^{-1}$  para  $358,73 \text{ mg g}^{-1}$  para o biochar ativado da borra de café, com um aumento na concentração inicial de 250 para  $450 \text{ mg L}^{-1}$ , para o biochar da semente de algodão, a capacidade máxima aumentou de  $199,90 \text{ mg g}^{-1}$  **para  $332,40 \text{ mg g}^{-1}$**  para a mesma faixa de concentração.

Este aumento na capacidade de adsorção com o aumento da concentração inicial, deve-se à disponibilidade de mais moléculas de corante para adsorção, porém outro possível motivo para este aumento é a maior força de transferência de massa que causou uma maior interação entre as moléculas do corante e o adsorvente. A concentração inicial fornece uma força motriz importante para superar todas as resistências de transferência de massa. [359,373]

Os valores encontrados neste estudo estão acima dos encontrados na literatura, para diferentes tipos de ativações com resíduos de café e posterior aplicação como adsorvente de azul de metileno. Não há relatos da produção e ativação de biochar da semente algodão, para aplicação como adsorvente. Os estudos da literatura encontrados com este material, estão relacionados com a produção do biochar com a haste do algodão.

No estudo de Deng et al. (2010), as hastes de algodão foram ativadas quimicamente com KOH (KAC) e  $K_2CO_3$  (KCAC) utilizando microondas como energia de aquecimento e testadas na adsorção de azul de metileno. Os resultados demonstraram que a ativação química com KOH desenvolveu microporosidade enquanto a ativação com  $K_2CO_3$  favoreceu a mesoporosidade no material. Os dados de equilíbrio da adsorção foram melhores ajustados para isoterma de Langmuir para ambos os carbonos ativados e a capacidade máxima de adsorção no KAC e KCAC que foi  $294,12 \text{ mg g}^{-1}$  e  $285,71 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente. [374]

Brum et al. (2008) ao produzirem carvão ativado a partir de resíduos do beneficiamento do café, ativado com  $ZnCl_2$  e obtiveram adsorção máxima de azul

de metileno de 188 mg g<sup>-1</sup>. [375] Castro (2009), ao produzir carvão ativado utilizando borra de café, obteve adsorção de azul de metileno variando de 47 a 112 mg g<sup>-1</sup>. [376]

Foo e Hameed (2011) prepararam carvão ativado da semente de tâmara com KOH como agente ativante e microondas e obtiveram adsorção de 316,11 mg g<sup>-1</sup> de azul de metileno. [377]

Resultados semelhantes ao presente estudo, foram obtidos na pesquisa de Foo e Hameed, 2012 exploraram a viabilidade da casca de laranja como biomassa precursora para a preparação de carbono ativado por meio de ativação por K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> assistida por microondas. As condições ótimas resultaram em material com uma capacidade de adsorção de 382,75 mg g<sup>-1</sup> para azul de metileno. [202]

No estudo de Castro et al. (2011), carbonos ativados foram preparados utilizando borra residual do café, através da impregnação do material com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> que na sequência foram pirolisados à 800°C por 2h. O carvão ativado foi testado para adsorção de fenol e os resultados demonstraram que os carvões ativados preparados, bem como o carbono comercial ativado usado como referência, foram avaliados como adsorvente de fenol com alta capacidade de adsorção de 150 mg g<sup>-1</sup>. [378]

As isotermas obtidas para os materiais ativados com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (**Figura 34**), demonstram uma alta afinidade do adsorvente pelo corante, principalmente no caso do biochar ativado da semente de algodão, além disso, o formato das isotermas para os dois materiais demonstram se tratar de isotermas de adsorção favoráveis, onde a adsorção ocorreu rapidamente e o corante permaneceu aderido ao adsorvente até o equilíbrio ser alcançado.

O modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para ambos os materiais, como pode-se observar na **Tabela 8**, o ajuste é comprovado pelos valores de R<sup>2</sup>. Isso sugere que o processo de adsorção ocorre em uma superfície homogênea, com adsorção em monocamada (o átomo ou molécula do o adsorvente é ligado à superfície em sítios definidos).

A eficiência do processo de adsorção, prevista pelo parâmetro de equilíbrio adimensional R<sub>L</sub> que também é outra evidencia que demonstra que a adsorção do azul de metileno nos materiais ativados com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> é considerada satisfatória, com ótimo ajuste ao modelo de Langmuir, como pode-se observar na **Tabela 8**, obteve-se valores de 3,41.e<sup>-4</sup> e 5,92.e<sup>-4</sup> para o biochar do resíduo de café e semente de algodão respectivamente.

Os valores obtidos para o parâmetro  $Q_0$ , que descreve a capacidades de saturação em monocamada do adsorvente, que corresponde aos ajustes dos dados experimentais à isoterma de Langmuir, foram de 384,61 mg g<sup>-1</sup> e 333,30 mg g<sup>-1</sup> para o biochar ativado da borra de café e semente de algodão respectivamente. Pode-se considerar estes valores obtidos, muito promissores, uma vez que estão muito próximos da capacidade máxima de adsorção de azul de metileno, apresentada pelo carvão ativado comercial, que é de 388 mg g<sup>-1</sup>, ajustado a isoterma de Langmuir. [369]

O valor de  $K_L$  de Langmuir pode ser assumido como a constante de equilíbrio por unidade de massa do processo, e apresentou valores mais elevados para os materiais ativados com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em relação aos ativados com NaOH, o que aponta para forças de interação mais fortes entre a superfície do biochar ativado e o corante. [372, 379]

As constantes obtidas para o modelo matemático de Freundlich também foram analisadas, e o valor de  $n$  encontrado foi de 4,85 para o biochar ativado da borra residual do café e 11,70 para o biochar ativado da semente de algodão, enquanto o fator  $1/n$  encontrado, que está diretamente relacionado com a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, foram de 0,20 e 0,08 respectivamente, e estão mais próximos de 1, em relação aos valores encontrados para os biochars ativados com NaOH. Estes valores são mais uma comprovação de que as isotermas obtidas são favoráveis, porem o modelo de Freundlich não foi o que melhor se ajustou aos dados.

A partir dos dados apresentados nas **Figuras 33 e 34** e nas **Tabelas 7 e 8**, observou-se a maior capacidade de adsorção para o azul de metileno, ocorreu para os materiais ativados com atmosfera inerte e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, de **358,75 mg g<sup>-1</sup>** para o biochar ativado da borra residual do café e **332,40 mg g<sup>-1</sup>** para o biochar ativado da semente de algodão, com uma diferença significativa observada para os mesmos materiais ativados com solução alcalina, que foi de 28,51 mg g<sup>-1</sup> e 23,82 mg g<sup>-1</sup> respectivamente. Estes resultados sugerem que a característica intrínseca está relacionada à área superficial total e ao maior volume de poros da amostra, que desempenham um papel muito importante no processo de remoção do corante.

Para o caso dos biochar ativados com NaOH a interação entre os grupos funcionais do material ativado e o corante foi muito importante no processo de adsorção, porém os valores com grandes diferenças da capacidade máxima de adsorção, foram obtidos para os materiais ativados com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, pois os mesmos

desenvolveram uma superfície com uma densidade de poros maior e mais ordenada durante a ativação que é realizada à altas temperaturas, e também, de acordo com os resultados de caracterização, apresentaram grupos funcionais básicos na sua superfície que interagiram com o corante catiônico e facilitaram o acesso das moléculas para o interior dos poros do material.

Castro (2009) verificou que carvões com maior quantidade de mesoporos possuem maior adsorção do azul de metileno, porém esta capacidade é afetada também pela área superficial e superfície química. [376]

No estudo de Li et al. (2014), o biochar (BC) derivado da pirólise de bambu, foi modificado com diferentes métodos de ativação química (oxidação por  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  e tratamento alcalino com  $\text{NaOH}$ ) e também através da ativação a  $800^\circ\text{C}$  e atmosfera inerte, sem nenhum agente ativante adicionado ao biochar. O biochar sem ativação e os diferentes materiais modificados, foram investigados como adsorventes para a remoção de furfural da solução aquosa. A capacidade de adsorção de furfural nas amostras de biochar seguiram a ordem crescente: biochar/ $\text{HNO}_3$  < biochar/ $\text{KMnO}_4$  < biochar/ $\text{NaOH}$  < biochar sem modificação < biochar ativado com temperatura.

Os autores concluíram que a maior área de superficial e volume de poros aumentaram a capacidade de adsorção de furfural para o biochar ativado com temperatura, no entanto, a diminuição da área superficial e do volume dos poros foi desvantajoso para a remoção furfural das amostras quimicamente modificadas. [344]

A adsorção de compostos orgânicos em materiais carbonáceos depende das propriedades físicas e químicas do carbono. A estrutura dos poros influencia a adsorção física, entre as quais a área superficial e o volume de poros são os fatores mais importantes. No entanto, a química superficial dos materiais também desempenha papéis importantes que afetam a adsorção de compostos orgânicos, a carga da superfície, a densidade eletrônica e hidrofiliidade do material. [344]



#### 4.4. Estudo Detalhado dos Bio-Óleos

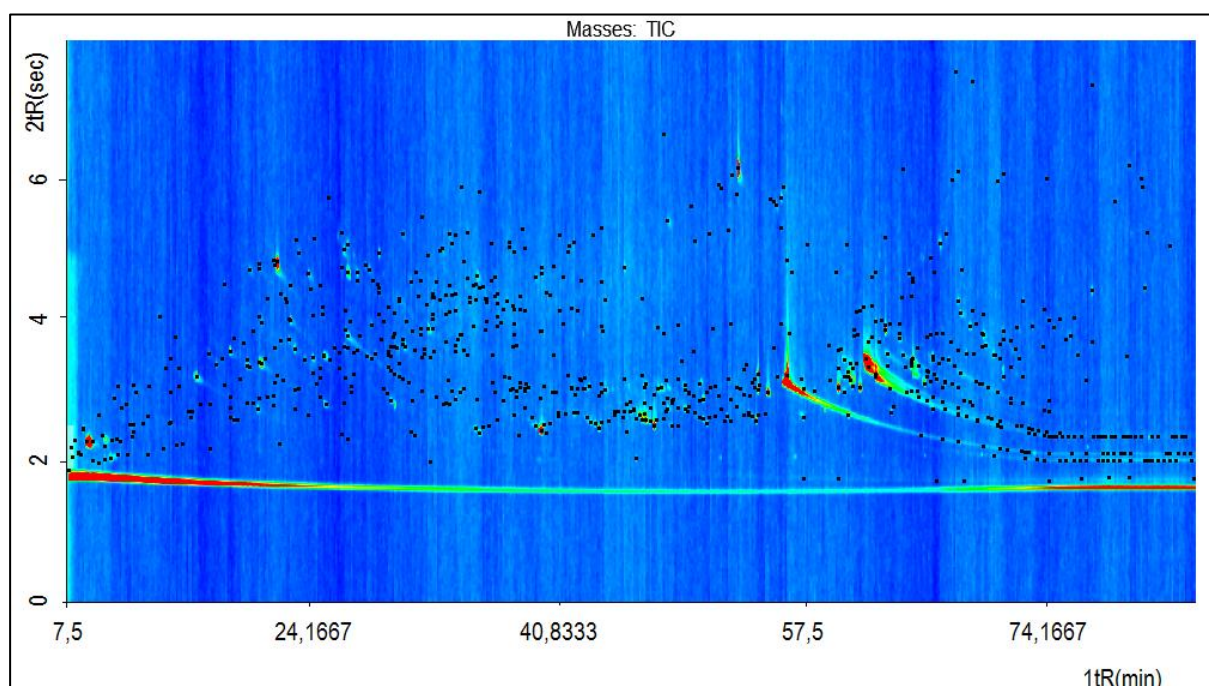
Os resultados apresentados no *item 4.2* deste estudo, demonstram o rendimento dos produtos obtidos na pirólise das biomassas.

Os bio-óleos escolhidos para análise cromatográfica, foram os que apresentaram maior rendimento no processo de pirólise.

Para borra residual do café, o bio-óleo analisado foi obtido à temperatura de 500°C e para a semente de algodão á 550°C.

##### 4.4.1. Análise do Bio-Oleo da Borra Residual do Café por GCxGC/TOFMS

O perfil cromatográfico da amostra de bio-óleo da borra residual de café, analisados por GCxGCTOF-MS podem ser visualizado no diagrama bidimensional da **Figura 35**.



**Figura 35:** Diagrama bidimensional de cores (GCxGC/TOFMS) da fração orgânica do bio-óleo da borra residual do café.

Como pode ser observado, a amostra de bio-óleo da borra residual do café, possui um perfil cromatográfico complexo e requer uma técnica de alta eficiência para a separação e identificação dos compostos, uma adequada seleção de colunas e do tempo de modulação é muito importante para fornecer uma resolução cromatográfica eficiente.

Optou-se por utilizar uma combinação ortogonal, que utiliza uma coluna de baixa polaridade na primeira dimensão, onde a separação baseia-se na diferença de volatilidade dos compostos separados e uma coluna polar na segunda dimensão, onde os compostos são separados com base na diferença de polaridades. [12, 285, 291, 293] As configurações GC×GC e as características das colunas utilizadas para análise dos dois bio-óleos (borra residual do café e semente de algodão) estão descritas na *Seção 3.7.1*.

Observa-se que, para alguns compostos com maior intensidade, a separação foi resolvida apenas na segunda dimensão. A escolha do conjunto de colunas e das condições de análise facilitaram o uso eficiente dos dados bidimensionais, sendo que estas condições foram anteriormente otimizadas pelo mesmo grupo de pesquisa da UFRGS (LAAO) para análises de amostras complexas de diferentes bio-óleos. [288], [291], [380], [381], [382].

A **Figura 36**, apresenta um exemplo do desempenho de GC×GC na separação e identificação de alguns compostos no bio-óleo utilizando a ferramenta de deconvolução espectral.

A **Figura 36 (a)** mostra a ampliação de uma das áreas selecionadas do cromatograma de cores da **Figura 35**, onde é possível visualizar um claro exemplo de separação e identificação de 5 compostos com espectros definidos que co-eluíram na primeira dimensão ( $1tR = 26,56$  min). Estes compostos incluem dois fenóis (4-Metil-Guaiacol  $2tR = 3,63$  s; Catecol  $2tR = 3,8$  s), um composto pertencente à classe de açúcares anidro ( $2tR = 4,71$  s), um hidrocarboneto saturado (Dodecano,  $2tR = 2,33$  s) e, finalmente, um composto não identificado ( $2tR = 5,10$  s). Neste caso, os cinco picos foram separados com base na polaridade na coluna 2D, e essa separação não ocorreria usando cromatografia gasosa monodimensional. A **Figura 36 (b)** apresenta os diagramas de íons selecionados utilizando o íon mais representativo de cada um dos cinco compostos escolhidos, e a **Figura 36 (c)** apresenta o espectro de massa de cada composto e a comparação com a biblioteca de GC×GC/TOFMS (NIST).

Este é apenas um exemplo de demonstração, porém outros casos semelhantes foram observados na amostra de bio-óleo da borra residual do café, e também foi observado no cromatograma do bio-óleo da semente de algodão, o que demonstra a alta capacidade analítica de GC×GC/TOFMS para análises complexas de bio-óleo.

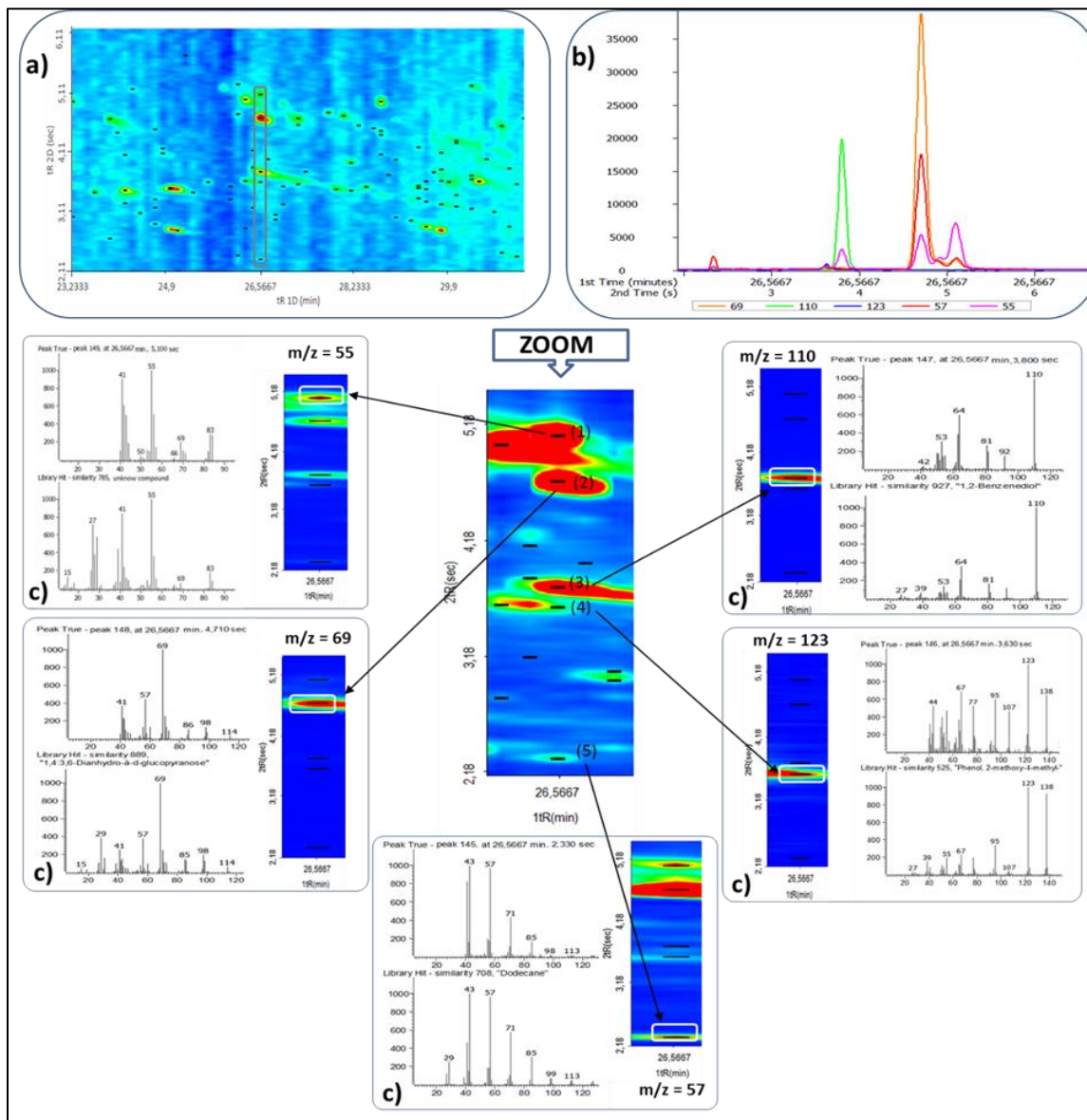


Figura 36: Exemplo de separação bidimensional de picos no mesmo tempo de retenção na primeira dimensão (1tR): (a) Diagramas bidimensionais de cores, (b) Cromatograma reconstruído monitorando os íons selecionados mostrando a identificação de compostos para a deconvolução espectral e a polaridade em 2D, (c) picos encontrados em 1tR 26,56 min para o bio-óleo e seus respectivos espectros de massa e a comparação com a biblioteca de GCxGC/TOFMS.

#### 4.4.1.1. Análise Qualitativa e Semi-Quantitativa do Bio-Óleo.

Para o bio-óleo da borra residual do café, um grande número de compostos, no total de 309 foram tentativamente identificados de acordo com a metodologia descrita no *item* 3.7.2 e destes, 190 compostos foram identificados com confirmação pelos índices de retenção com programação linear de temperatura (LTPRI), com boa concordância entre o valor calculado e o valor da biblioteca NIST, em um intervalo de  $\pm 20$ .

O uso do LTPRI promoveu a identificação dos compostos e o aumento a confiabilidade dos resultados obtidos por GCxGC/TOFMS.

Outros estudos (Lazarri, 2016, Torri, 2016) também utilizaram os índices de retenção com programação linear de temperatura (LTPRI) para identificação de compostos, em amostras de bio-óleo analisadas por GCxGC, e estes autores identificaram um grande número de compostos nos diferentes bio-óleos. [287,291]

A lista de compostos identificados por GCxGC/TOFMS está apresentada na **Tabela B1** (no **Anexo B**) e apresenta também os componentes que foram tentativamente identificados utilizando apenas comparação dos espectros de massa com o banco de dados da biblioteca do equipamento NIST-05 e localização dos picos nos gráficos de dispersão. Para estes compostos, não foram encontrados os valores de LTPRI na literatura (NIST Mass Spectral Library).

Conforme descrito acima, 190 compostos foram confirmados com os índices de retenção. Para os outros compostos (119 picos), sua identificação não foi confirmada devido à falta de informação de índices de retenção na literatura. Mas, através da análise detalhada dos seus espectros de massa e a posição relativa no espaço cromatográfico, foi possível identificar parcialmente a classe química e, em alguns casos, o nome genérico. Por exemplo, um hidrocarboneto monoaromático alquilado, com um pico base em  $m/z = 91$  Daltons e peso molecular de 212 Daltons, pode ser classificado como Benzeno, C9. Este nome significa que é um hidrocarboneto monoaromático com 9 hidrocarbonetos nas cadeias laterais e uma fórmula genérica  $C_{15}H_{24}$ .

Na composição química da amostra de bio-óleo e considerando o número de compostos identificados, as principais classes presentes são hidrocarbonetos (122 compostos), fenóis (43 compostos), ácidos (25 compostos) e ésteres (19 compostos), cetonas (36 compostos) e nitrogenados (40 compostos). Outras classes identificadas possuíam uma área inferior a 2%.

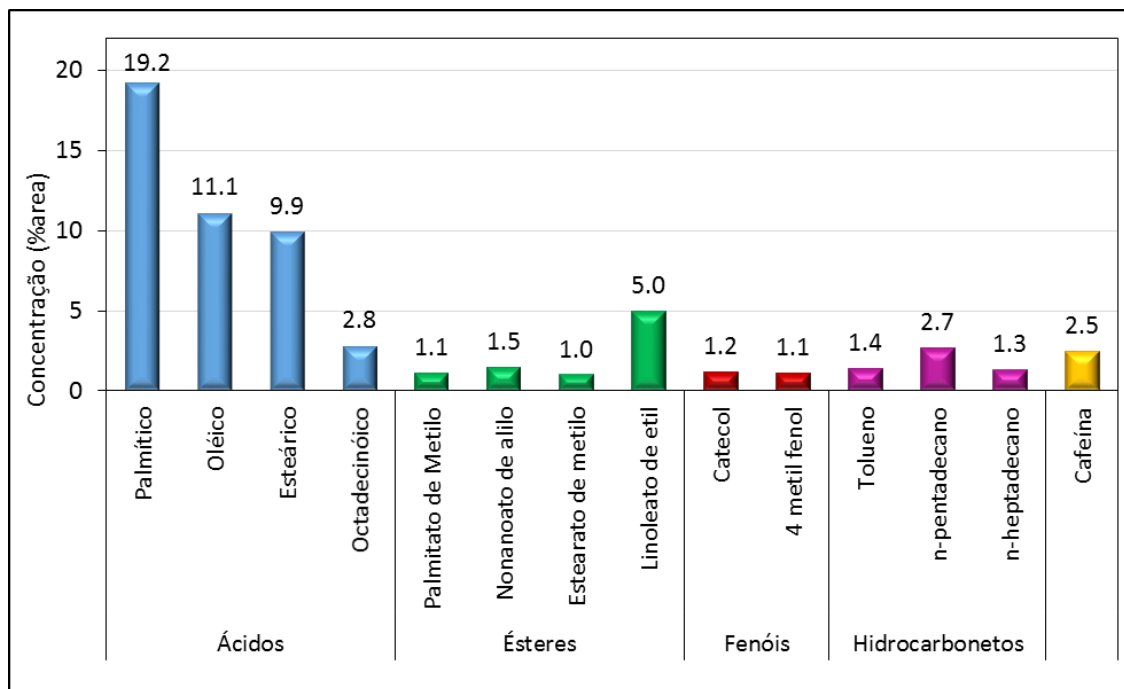
Considerando a concentração, medida através da área relativa de picos, os compostos majoritários na amostra de bio-óleo foram ácido n-hexadecanóico (ácido palmítico) (19%), ácido 9-octadecenóico (ácido oléico) (11%), ácido octadecanóico (ácido esteárico) (10%).

O café também é considerado um importante oleaginosa, com conteúdo de gordura na ordem de 7 a 20%. [281,383,384]

As classes de ácidos e ésteres graxos encontrados para o bio-óleo da borra residual do café estão significativamente presentes, indicando que os triglicerídeos

do café não foram termodegradados, apenas a ligação do éster com o glicerol foi quebrada.

A **Figura 37**, apresenta os compostos majoritários (concentração >1%) encontrados no bio-óleo.



**Figura 37: Principais componentes do bio-óleo obtido da pirólise da borra residual do café à 500 °C.**

Estes resultados podem ser comparados com estudos anteriores, no estudo de Kelkar et al. (2015), com o bio-óleo da borra residual do café, obtido a partir de pirólise utilizando um reator de leito fluidizado, analisados por GC/MS, os cinco principais produtos foram o acetol (hidroxiacetona), ácido palmítico, ácido acético, cafeína e pentadecano. [300]

Recentemente, no estudo de Yang et al. (2016), a borra residual do café foi liquefeita em água quente comprimida para produzir bio-óleo bruto através de liquefação hidrotérmica (HTL), que foi analisado por GC/MS e foram encontrados 48,15% de ácido n-hexadecanóico, 32,99% de ácido 9,12-octadecadienóico (Z, Z) e 15,46% de ácido octadecanóico. [255]

Turatti et al., (2001) extraíram o óleo de café torrado, encontrando rendimentos de 10,5% e os ácidos predominantes foram o ácido esteárico e ácido palmítico. [384]

Al-Hamamre et al., (2012) extraíram o óleo da borra residual do café, utilizando soxhlet e uma sequência de solventes e concluiu que o melhor solvente para

extração é o hexano e o melhor rendimento de óleo foi de 15,3%. [17] Rendimentos similares também foram obtidos por outros autores para a biomassa. [17,251,256,384-386]

A área relativa foi utilizada como medida semi-quantitativa considerando que não é uma medida precisa, mas pode ser utilizada como indicação de quem são os principais compostos na amostra e qual a classe predominante.

Nota-se que não há relação direta entre o número de picos em cada classe e a área ocupada por eles. Este fato é mais claro no caso dos hidrocarbonetos e ácidos. Muitos hidrocarbonetos estão presentes em níveis de traços, enquanto alguns ácidos (oléico, palmítico) representam mais de 80% da área total ocupada pelos ácidos.

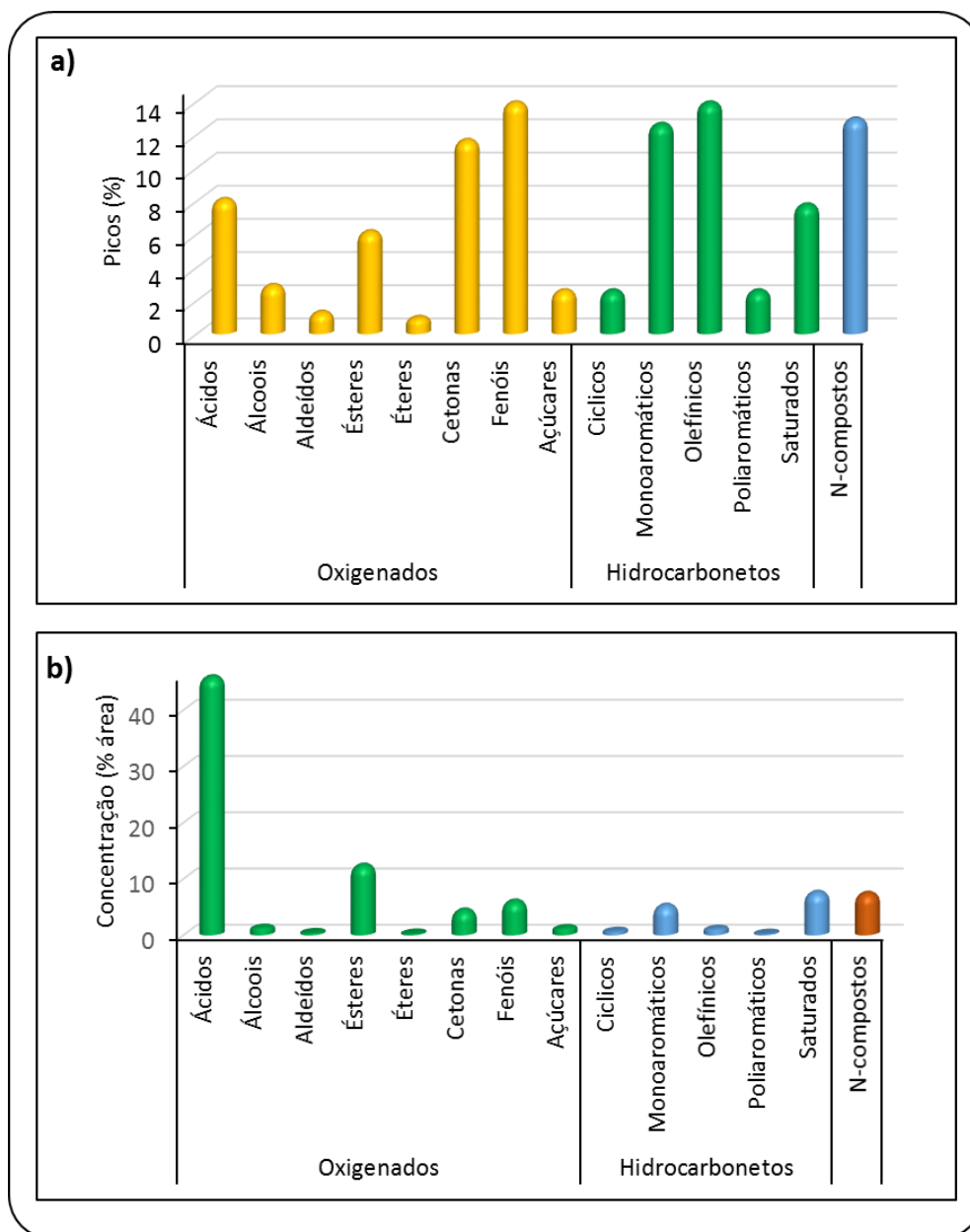
Esta informação semi-quantitativa pode ser melhor visualizada na **Figura 38 (a e b)**, que apresenta a comparação entre hidrocarbonetos, fenóis, cetonas e outros compostos identificados em termos qualitativos (número de picos presentes em cada classe identificada **(a)**) e semi-quantitativos (soma das áreas percentuais ocupadas pelos compostos identificados em cada classe **(b)**).

#### *4.4.1.2. Análise Através da Utilização dos Gráficos de Dispersão (G.D.)*

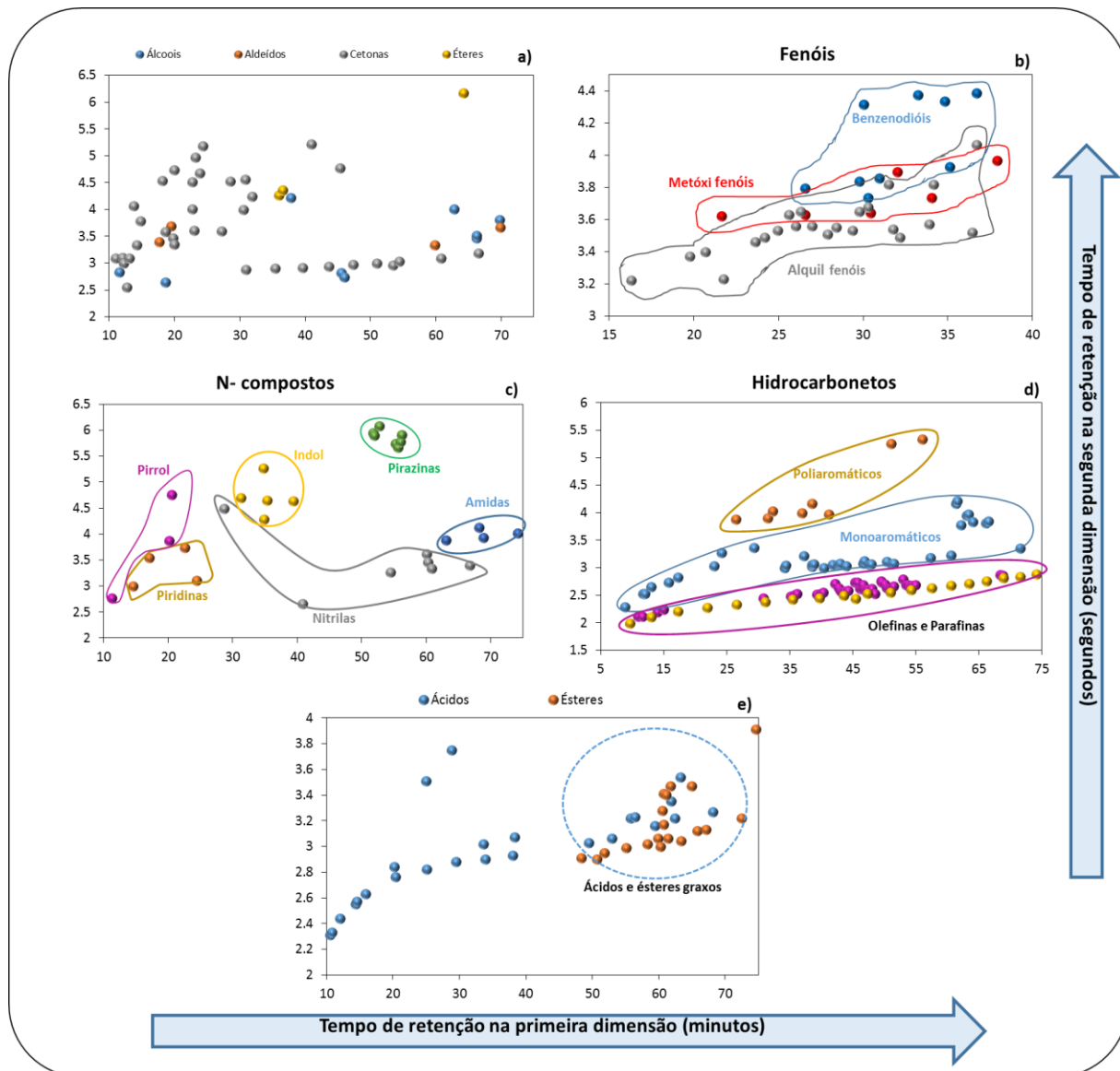
Os gráficos de dispersão (G.D) são uma ótima ferramenta para apresentar a composição global de bio-óleos. A distribuição espacial foi analisada para os componentes identificados nos bio-óleos através de G.D. utilizando Excel™ (Microsoft®). Os G.D. (**Figuras 39 (a-d)**) são construídos a partir dos tempos de retenção na primeira e segunda dimensão para compostos identificados e permite uma clara visualização da distribuição espacial dos diferentes compostos com uma distribuição ordenada de acordo com o peso molecular, número de substituintes e número de ramificações. Este procedimento é outra ferramenta para a identificação de compostos em uma amostra complexa, e esses gráficos demonstram apenas informações qualitativas.

A **Figura 39** apresenta uma distribuição espacial das classes químicas identificadas na amostra de bio-óleo. Uma tendência de distribuição estruturada para algumas subclasses químicas pode ser observada no espaço de separação 2D.

Alguns compostos da classe de fenóis, cetonas, aldeídos e nitrogenados mostram uma separação evidente na 2D, porque esses compostos apresentaram diferenças significativas de polaridade, enquanto os ácidos, ésteres e hidrocarbonetos tiveram uma separação eficiente na 1D.



**Figura 38:** Distribuição de classes de compostos no bio-óleo da borra residual do café, ordenados de acordo com (a) número de compostos, (b) a porcentagem relativa de área



**Figura 39:** Gráficos de dispersão para as classes químicas na fração orgânica do bio-óleo da borra residual de café (a) classe de álcoois, aldeídos, cetonas e éteres, (b) classe de fenóis, (c) classe compostos nitrogenados (d) classe de hidrocarbonetos (e) classe de ácidos e ésteres;

A distribuição espacial de cetonas, aldeídos, éteres e álcoois (**Figura 38 (a)**) demonstra diferentes subgrupos, mas nenhuma tendência de organização espacial pode ser observada. Estes compostos estão distribuídos aleatoriamente.

No caso dos fenóis (**Figura 39 (b)**), as subclasses (alquil, metoxi e benzenodióis) podem ser visualizadas em diferentes partes do espaço de separação. Para os alquil fenóis a distribuição segue com número de carbonos na cadeia lateral (do fenol C0 para os fenóis com 1, 2, 3 e 4 carbonos na cadeia lateral do alquilo).

Os metoxi fenóis e benzenodióis aparecem no espaço bidimensional com maiores tempos de eluição na segunda dimensão em consequência da sua alta polaridade em relação aos alquil fenóis.



Uma clara organização espacial para os hidrocarbonetos de acordo com o número de carbonos na cadeia lateral, pode ser visualizada na **Figura 39 (d)**. Devido à sua natureza de ligações não-polares, a separação dos hidrocarbonetos ocorre principalmente na primeira dimensão de acordo com a adição de carbonos na cadeia e conseqüente aumento da massa molar. As parafinas apresentam cadeias de carbono de C<sub>8</sub> a C<sub>26</sub>, o mesmo perfil pode ser observado para olefinas e monoaromáticos (neste caso, de acordo com a adição de carbonos na cadeia). Os hidrocarbonetos poliaromáticos apresentam maiores tempos de eluição na segunda dimensão (2,50 e 4,2 s) devido à diferença de polaridade ocasionada pela alta densidade de elétrons pi.

A classe de ácidos carboxílicos também está distribuída de acordo com o número de carbonos na cadeia lateral. Conforme observado na **Figura 39 (e)**, a separação de ácidos e ésteres carboxílicos ocorre principalmente na 1D devido à volatilidade, mas a distribuição não é tão clara para os compostos com maior massa molar (ácidos graxos e ésteres) devido à similaridade nas volatilidades e a grande quantidade destes compostos na amostra.

A presença de ácidos no bio-óleo é indesejável devido à sua natureza corrosiva. Os grupos carbonilo afetam a estabilidade e o poder calorífico do bio-óleo. Portanto, esses compostos devem ser retirados do bio-óleo através de técnicas de separação eficientes (*up-grading*) para sua melhor aplicação. [387]

Os ácidos e ésteres carboxílicos (derivados de glicerídeos) são componentes mais adequados para a produção de biodiesel e podem ser extraídos da borra residual do café antes do processo de pirólise ou devem ser extraídos após a produção do bio-óleo.

Vardon et al., (2013) realizaram o processo de pirólise para a borra residual do café, com extração previa dos lipídios e sem extração, e os autores concluíram que o bio-óleo produzido da borra extraída continha menos produtos de hidrocarbonetos em comparação com o bio-óleo produzido sem a remoção prévia de lipídios. Os lipídios são compostos conhecidos por serem facilmente decompostos em hidrocarbonetos durante a pirólise. [251] De acordo com Bok et al., (2012) para obter boa qualidade do óleo da borra residual do café, a temperatura de pirólise deve ser superior a 400 °C, pois os lipídios presentes no café são decompostos ativamente em 450 °C. [83]

Isso demonstra que os lipídios devem ser extraídos do bio-óleo após o processo de pirólise, onde somente aqueles que não foram degradados pelo calor

durante o processo serão separados. Uma vez que a remoção prévia destes compostos da biomassa resulta em uma mudança significativa na qualidade do bio-óleo, quando o objetivo é sua aplicação para combustíveis.

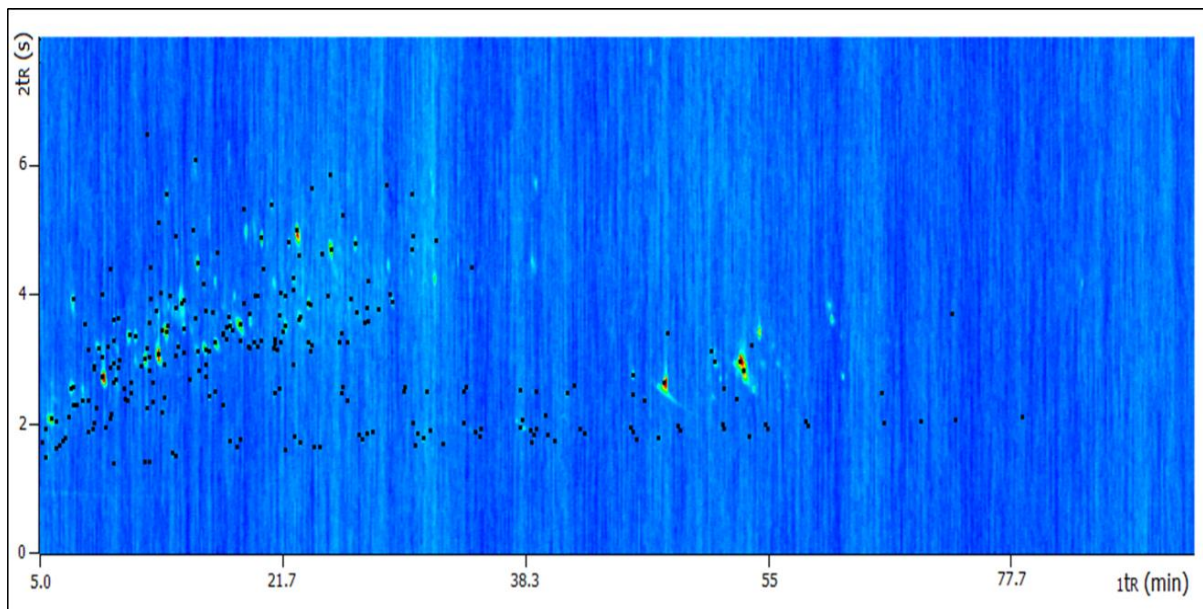
O bio-óleo da borra residual do café é um material rico em compostos químicos importantes e mostrou potencial para a produção de combustíveis químicos de segunda geração, evidenciando ser uma excelente alternativa para valorização deste resíduo.

A maioria dos constituintes pode ser separada em materiais gordurosos (úteis para a produção de biodiesel), hidrocarbonetos (potencialmente utilizáveis como combustível alternativo a derivados do petróleo), compostos oxigenados como cetonas e fenóis (aplicáveis a produtos químicos finos) e substâncias nitrogenadas que podem ser utilizadas como matéria-prima para a indústria química em geral.

#### **4.4.2. Análise do Bio-Óleo da Semente de Algodão por GC×GC/TOFMS**

O perfil cromatográfico da amostra de bio-óleo da semente de algodão, analisados por GC×GCTOFMS podem ser visualizados no diagrama bidimensional da **Figura 40**.

Como pode ser observado, a amostra possui um perfil menos complexo que o observado para o bio óleo da borra residual do café, porém grandes quantidades de compostos oxigenados estão presentes em uma região específica do cromatograma, com tempos de retenção muito próximos, o que exige uma técnica de alta eficiência para a separação destes compostos.



**Figura 40: Diagrama bidimensional de cores (GCxGC/TOFMS) da fração orgânica do bio-óleo da semente do algodão prensada.**

#### 4.4.2.1. Análise Qualitativa e Semi-Quantitativa do Bio-Óleo.

Para o bio-óleo de da semente de algodão, um total 257 compostos foram tentativamente identificados de acordo com a metodologia descrita no *item 3.7.2* e destes, 168 compostos foram identificados com confirmação pelos índices de retenção com programação linear de temperatura (LTPRI), com boa concordância entre o valor calculado e o valor da biblioteca NIST, em um intervalo de  $\pm 20$ . O uso do LTPRI, como observado para o bio-óleo da borra residual do café, promoveu a identificação dos compostos e aumento da confiabilidade dos resultados obtidos.

A lista de compostos identificados por GCxGC/TOFMS está apresentada na **Tabela B2 (Anexo B)** e apresenta também os componentes em que não foram encontrados valores de LTPRI na literatura e foram tentativamente identificados pela comparação dos espectros de massa com o banco de dados da biblioteca do equipamento e localização dos picos nos gráficos de dispersão.

Para os 89 picos que não foram encontrados valores de LTPRI na literatura, foi possível a identificação parcial da classe química e, em alguns casos, o nome genérico, como realizado na amostra de bio-óleo da borra residual do café.

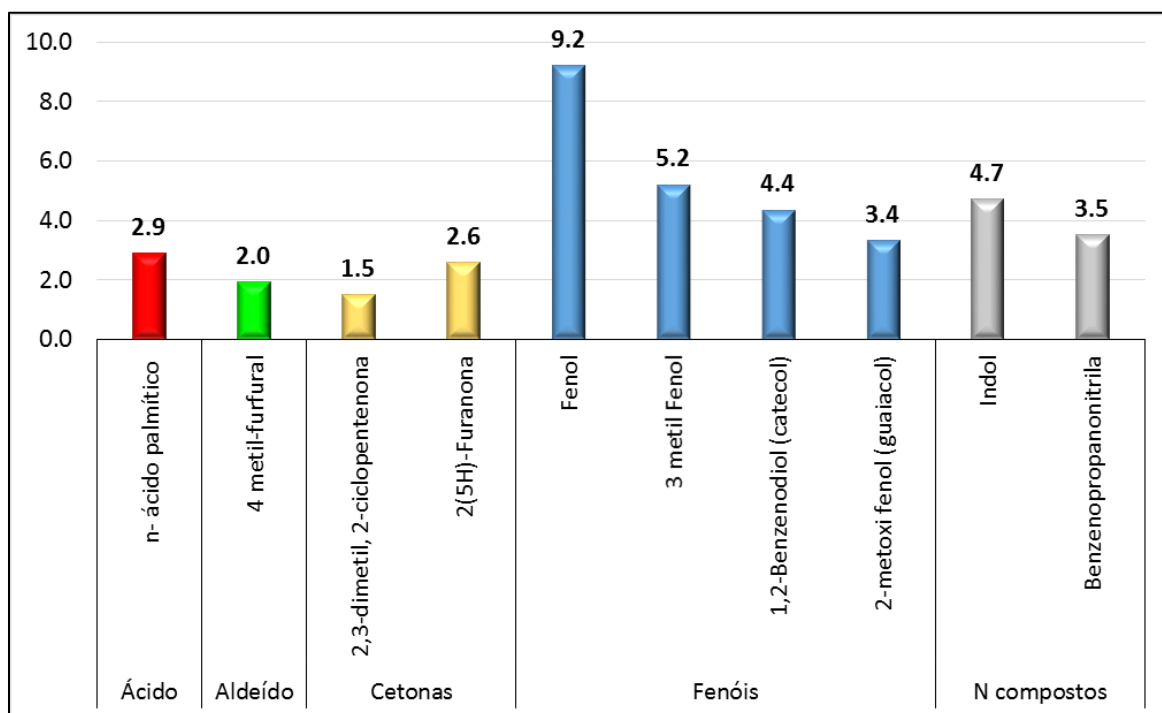
Na composição química da amostra de bio-óleo da semente de algodão e considerando o número de compostos identificados, as principais classes presentes são: compostos nitrogenados (56 compostos), fenóis (42 compostos), hidrocarbonetos (90 compostos), ácidos (10 compostos) e cetonas (24 compostos).

Considerando a concentração, medida através da área relativa de picos, os compostos majoritários na amostra de bio-óleo foram fenol (9,2%), 3-metil fenol (5,2%) e Indol (4,7%).

Como relatado na literatura, o rendimento do óleo extraído mecanicamente da semente de algodão, em média 17-24% é considerado baixo, em relação a outras matérias primas como a canola, girassol e mamona que possuem em torno de 30-50% de rendimento de óleo. [22,23]

Na década passada, a transesterificação do óleo de algodão gerou um interesse significativo. No entanto, este método consiste principalmente em etapas de extração, metanólise e purificação que são demorados e exigem produtos químicos caros. [124] A pirólise rápida é um método de conversão termoquímica de somente uma etapa, e mostra-se atrativo quando se objetiva a produção de produtos para aplicação como combustíveis.

A **Figura 41**, apresenta os compostos majoritários (concentração >1%) encontrados no bio-óleo



**Figura 41: Principais componentes do bio-óleo obtido da pirólise da semente de algodão à 550 °C.**

Na literatura, as informações sobre a composição do bio-óleo produzido pela pirólise da semente de algodão são limitadas, porém os resultados obtidos podem

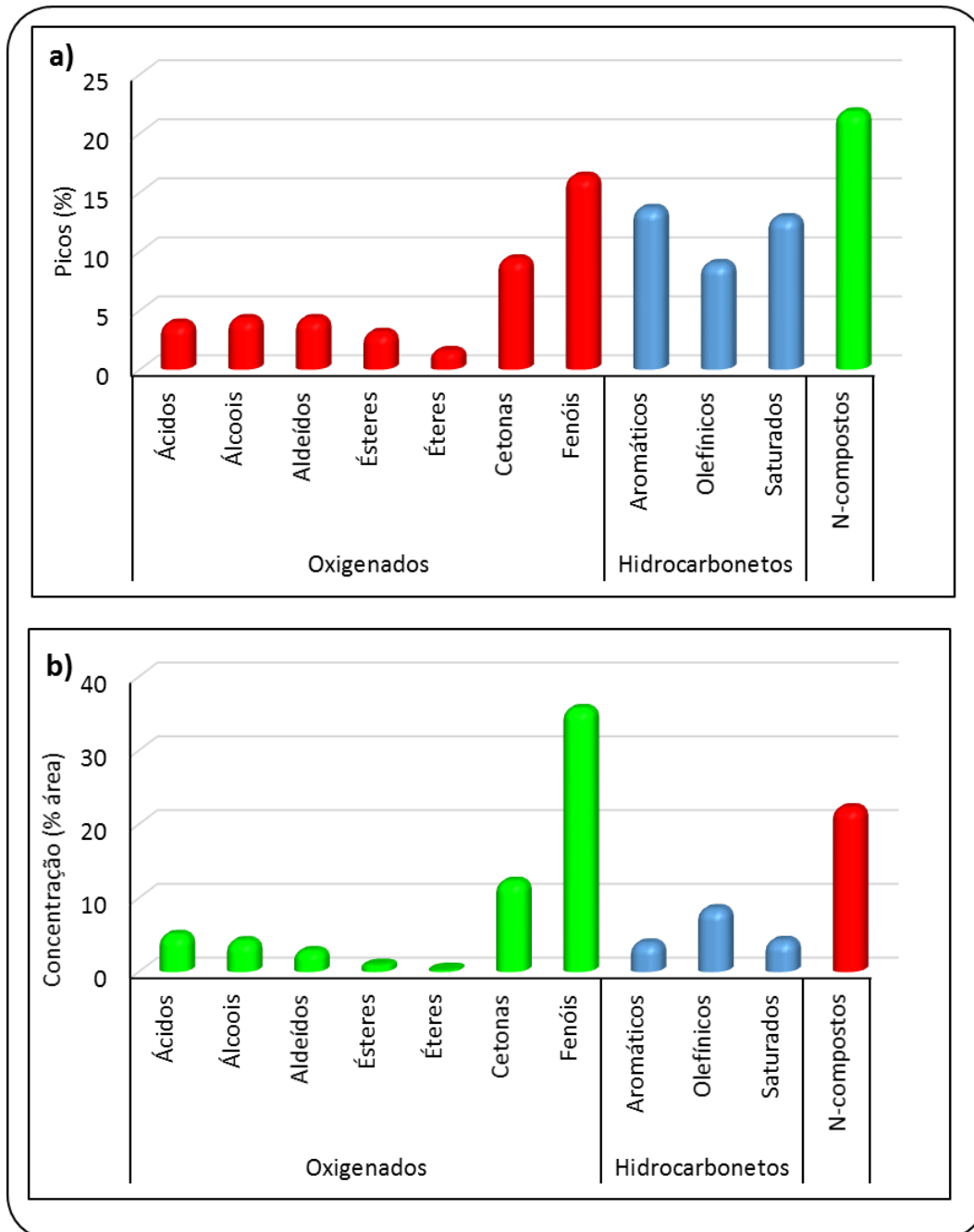
ser comparados com o estudo de Apaydin-Varol et al. (2014) que realizaram a pirólise rápida da semente do algodão e identificaram tentativamente por GC/MS a composição química do bio-óleo. Os compostos majoritários encontrados foram: ácido palmítico, linoleico e uma grande variedade de compostos fenólicos (4- metil fenol) e compostos nitrogenados (1H Indol).

A área relativa que foi utilizada como medida semi-quantitativa demonstra que, assim como observado no bio-óleo da borra residual do café, não há relação direta entre o número de picos em cada classe e a área ocupada por eles. No bio óleo da semente de algodão este fato é mais claro no caso dos hidrocarbonetos e ácidos. Porém para os compostos oxigenados como fenóis, cetonas e também para os nitrogenados, a porcentagem em área está mais uniformemente distribuída entre o número total de picos identificados.

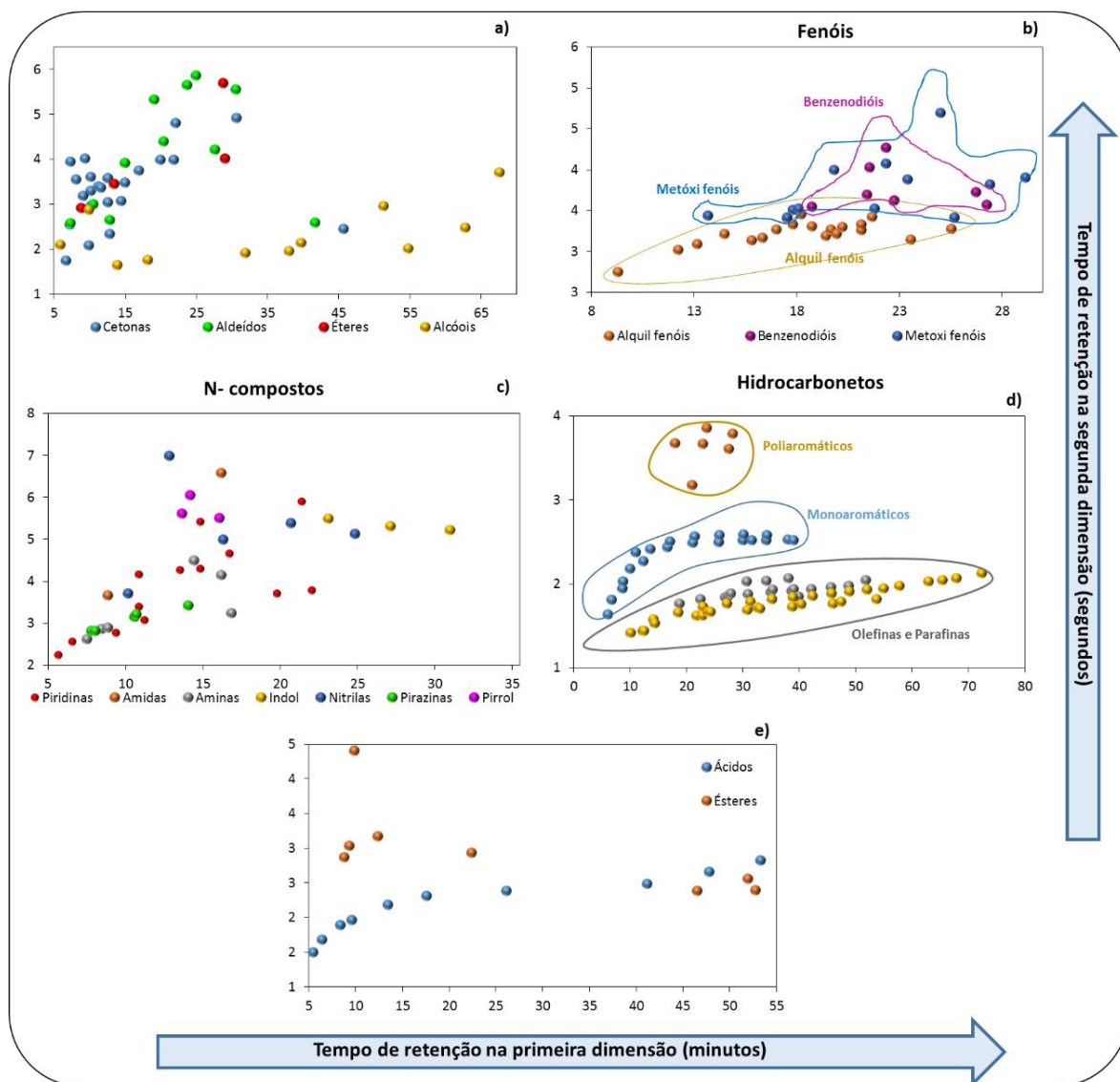
Esta informação semi-quantitativa e diferenças entre as classes de compostos pode ser visualizada mais claramente na **Figura 42 (a,b)** que apresenta a comparação entre hidrocarbonetos, fenóis, cetonas e outros compostos identificados em termos qualitativos (número de picos presentes em cada classe identificada, **(a)**) e semi-quantitativos (soma das áreas percentuais ocupadas pelos compostos identificados em cada classe, **(b)**).

#### *4.4.2.2. Análise Através da Utilização dos Gráficos de Dispersão (G.D.)*

A **Figura 43 (a-d)** apresenta uma distribuição espacial das classes químicas identificadas na amostra de bio-óleo. Uma tendência de distribuição estruturada para algumas subclasses químicas pode ser observada no espaço de separação 2D. Alguns compostos da classe dos fenóis, aldeídos, cetonas e nitrogenados mostram uma separação evidente na 2D, devido as diferenças significativas de polaridade, enquanto que os ácidos e hidrocarbonetos apresentam uma separação eficiente na 1D.



**Figura 42: Distribuição de classes de compostos no bio-óleo da semente de algodão, ordenados de acordo com (a) número de compostos, (b) a porcentagem relativa de área**



**Figura 43:** Gráficos de dispersão para as classes químicas na fração orgânica do bio-óleo da semente de algodão (a) classe de álcoois, aldeídos, cetonas e éteres, (b) classe de fenóis, (c) classe compostos nitrogenados (d) classe de hidrocarbonetos (e) classe de ácidos e ésteres;

A distribuição espacial dos grupos de cetonas, aldeídos, álcoois e éteres (**Figura 43 (a)**) não apresentou nenhuma tendência de organização espacial estando distribuídos aleatoriamente, este mesmo comportamento foi observado para estas classes de compostos, no bio óleo da borra residual do café.

No caso dos fenóis, (**Figura 43 (b)**) as subclasses (alkil, metoxi e benzenodióis) podem ser vistas em diferentes partes do espaço de separação. Para os alkil fenóis a distribuição segue com número de carbonos na cadeia lateral (do fenol C<sub>0</sub> para os fenóis com 1, 2 e 3 carbonos na cadeia lateral). Os metoxi fenóis e benzenodióis aparecem no espaço bidimensional com maiores tempos de eluição na segunda dimensão em consequência da sua alta polaridade em relação aos alkil fenóis.

Um dos grupos majoritários dos compostos, do bio-óleo da semente de algodão pertence aos compostos fenólicos, os quais são uma importante classe de produtos químicos amplamente utilizados na indústria, sendo este bio-óleo uma fonte economicamente viável de fenóis. Em relação à aplicação dos compostos identificados, o fenol pode ser de grande importância, pois se apresenta como um substituinte do fenol petroquímico para produção de resinas fenólicas (fenol-formaldeído).

Como esperado, os hidrocarbonetos apresentam uma organização espacial de acordo com o número de carbonos na cadeia lateral, que pode ser visualizado na **Figura 43 (d)**. A separação dos hidrocarbonetos ocorre majoritariamente na primeira dimensão de acordo com o aumento de carbonos na cadeia. As parafinas apresentam cadeias de carbono de C<sub>10</sub> a C<sub>29</sub>, o mesmo perfil pode ser observado para olefinas e monoaromáticos. Os hidrocarbonetos poliaromáticos apresentam maiores tempos de eluição na segunda dimensão (3,8 e 5,3 s).

Apaydin-Varol et al. (2014) identificaram no bio óleo da torta da semente de algodão, majoritariamente hidrocarbonetos de cadeia linear distribuídos na faixa de C<sub>12</sub> a C<sub>28</sub>. [124]

Conforme observado na **Figura 43 (e)**, a separação de ácidos e ésteres carboxílicos ocorre principalmente na 1D devido à sua volatilidade, mas a presença destes compostos não é tão marcante nesta amostra de bio-óleo em comparação com o bio óleo da borra residual do café. A diminuição significativa no teor de oxigênio do bio-óleo comparado com a matéria-prima original é importante. Esta diminuição foi comprovada com as análises elementares apresentadas anteriormente, com a comparação da matéria prima e o bio óleo produzido. [387]

No estudo de Pütün (2010), a semente de algodão foi pirolisada em um reator tubular de leito fixo sob várias vazões de gás nitrogênio, à diferentes temperaturas de pirólise com e sem adição de catalisador (MgO). No processo não catalítico, obteve-se uma produção máxima de bio-óleo de 48,30% à 550 °C com um fluxo de gás de 200 mL min<sup>-1</sup>. Os autores verificaram que a adição de catalisadores diminuiu o rendimento do bio-óleo, mas aumentou a qualidade do bio-óleo em termos de poder calorífico, distribuição de hidrocarbonetos e remoção de grupos oxigenados. [388]

O bio óleo da semente de algodão, apresentou um diferencial em sua composição, devido a riqueza de compostos nitrogenados. A semente de algodão contém até 25% em peso de proteínas e a presença de proteína resulta em um



maior teor de compostos nitrogenados no bio-óleo produzido. [22] Na **Figura 43 (c)**, pode-se observar que os compostos nitrogenados presentes no bio óleo, não possuem uma organização espacial ordenada. Os 56 picos de compostos nitrogenados encontrados no bio óleo englobam piridinas, além de pirróis, indóis, aminas, nitrilas, etc. A piridina tem importância farmacêutica e raramente é encontrado na sua forma pura, apenas para compostos relacionados. Industrialmente é obtido pelo alcatrão da hulha, mas em pequenas quantidades (aproximadamente 0,1%).

Apaydin-Varol et al. (2014) caracterizaram o bio-óleo obtido nas condições ótimas de pirólise (temperatura: 500 °C, taxa de aquecimento: 300 °C min<sup>-1</sup>, vazão de N<sub>2</sub> 200 mL min<sup>-1</sup>), realizando um fracionamento em classes químicas (alifáticas, olefínicas e polares) por coluna cromatográfica, para separação dos compostos oxigenados presentes no bio-óleo, que o torna com características indesejáveis para uso como combustível. As frações alifáticas, aromáticas e polares de maltenos foram 27,3%, 26,3% e 46,4%, respectivamente. A caracterização adicional da subfração alifática por GC/MS mostrou que esta subfração é uma mistura de cadeia linear e alcanos ramificados (37,96%) e alcenos (62,04%) e que de acordo com esta caracterização detalhada o bio-óleo obtido e sua subfração alifática apresentam similaridades com os combustíveis de transporte atualmente utilizados e pode ser considerada como combustível sintético. [124] Rendimentos similares no processo de pirólise também foram obtidos por outros autores [250,301,309] para semente e haste do algodão.

## **5. CONCLUSÕES**

## 5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que as biomassas estudadas (borra residual do café e semente de algodão), são alternativas promissoras, tanto para produção de bio-óleo como para produção de biochar, e direcionam a reutilização e aplicação destes resíduos tanto para o âmbito energético como para de inovação de materiais.

Diversas técnicas de caracterização dos materiais estudados, em particular as técnicas TGA, BET, SEM, EDS, PCS/PCI,  $pH_{PZC}$  e FTIR empregadas para a caracterização das biomassas e dos biochars e GCxGC/TOFMS no caso dos bio-óleos, foram fundamentais para esclarecer as características físico-químicas, a composição e o comportamento destes materiais mediante o processo de conversão termoquímica aplicada (pirólise).

Os resultados obtidos na caracterização das biomassas e dos biochars demonstraram a viabilidade da utilização destes resíduos para obtenção de energia, pois além de apresentarem apreciável poder calorífico em sua forma natural, podem ser ainda submetidos à conversão térmica, gerando produtos que podem ser utilizados como fontes secundárias de energia.

A análise por GCxGC/TOFMS associada ao LTPRI foi definitiva na caracterização dos bio-óleos e permitiu não só a identificação como a classificação dos constituintes, resolvendo co-eluições e identificações equivocadas. O bio-óleo obtido da pirólise da borra residual de café é um material rico em importantes compostos químicos como ácidos e ésteres graxos, hidrocarbonetos e fenóis. O bio-óleo da semente de algodão, apresentou maior riqueza no teor de compostos fenólicos, nitrogenados, ácidos graxos, dentre outros compostos orgânicos que podem ser transformados em importantes matérias primas para combustíveis, ou para a indústria química em geral. Como por exemplo os materiais graxos são úteis para a produção de biodiesel, hidrocarbonetos são potencialmente utilizáveis como combustíveis alternativos aos derivados de petróleo e os compostos oxigenados (cetonas, fenóis) e nitrogenados podem ser aplicáveis como matéria prima para química fina, na indústria farmacêutica, alimentícia, e química em geral.

Os biochars obtidos no processo de pirólise para as duas biomassas, que foram modificados pelas duas técnicas de ativação química ( $NaOH$  e  $K_2CO_3$ ),

apresentaram resultados significativos, quando aplicados como adsorventes e particularmente a ativação promovida com  $K_2CO_3$  gerou resultados surpreendentes com biochars de elevada área superficial e capacidade de adsorção de íons.

Nos modelos matemáticos aplicados para os resultados de adsorção obtidos, a isoterma de Langmuir proporcionou melhor ajuste aos dados experimentais em todos os testes, podendo-se sugerir que a adsorção do corante azul de metileno aos biochars ativados ocorre preferencialmente em monocamada.

A proposta de utilização alternativa da biomassa proveniente da borra residual de café e semente de algodão tem excelente potencial para ser utilizada na produção de biochar/carvão ativado microporoso, os resultados para adsorção com o corante catiônico azul de metileno demonstram que os biochars produzidos tem potencial para adsorver não só corantes, mas moléculas de variados tipos de espécies orgânicas em meio aquoso. O corante empregado na presente tese, é largamente aplicado como composto modelo, que indica a efetividade dos materiais na adsorção de moléculas orgânicas.

.  
.

## **6. ANEXO**

## ANEXO A

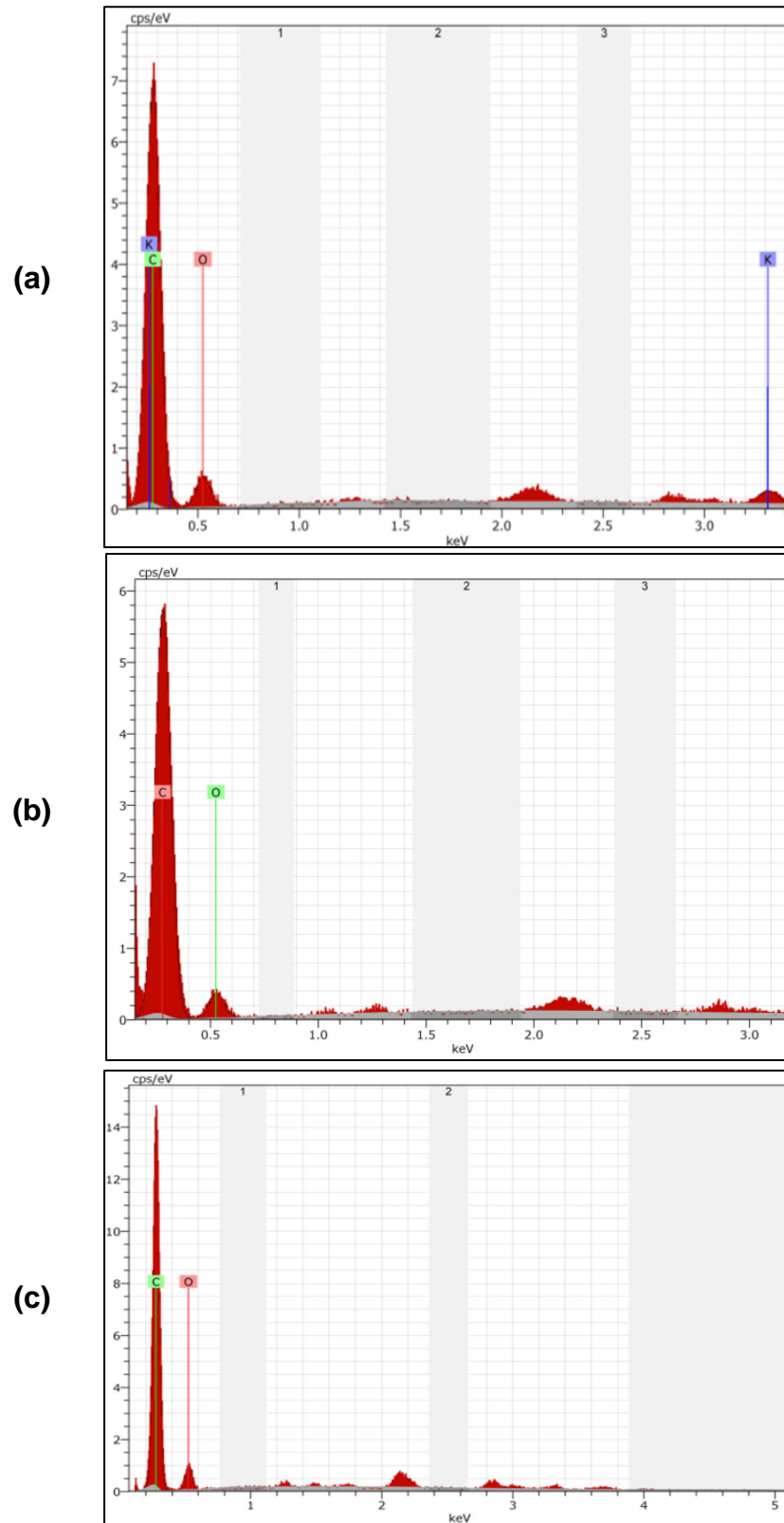
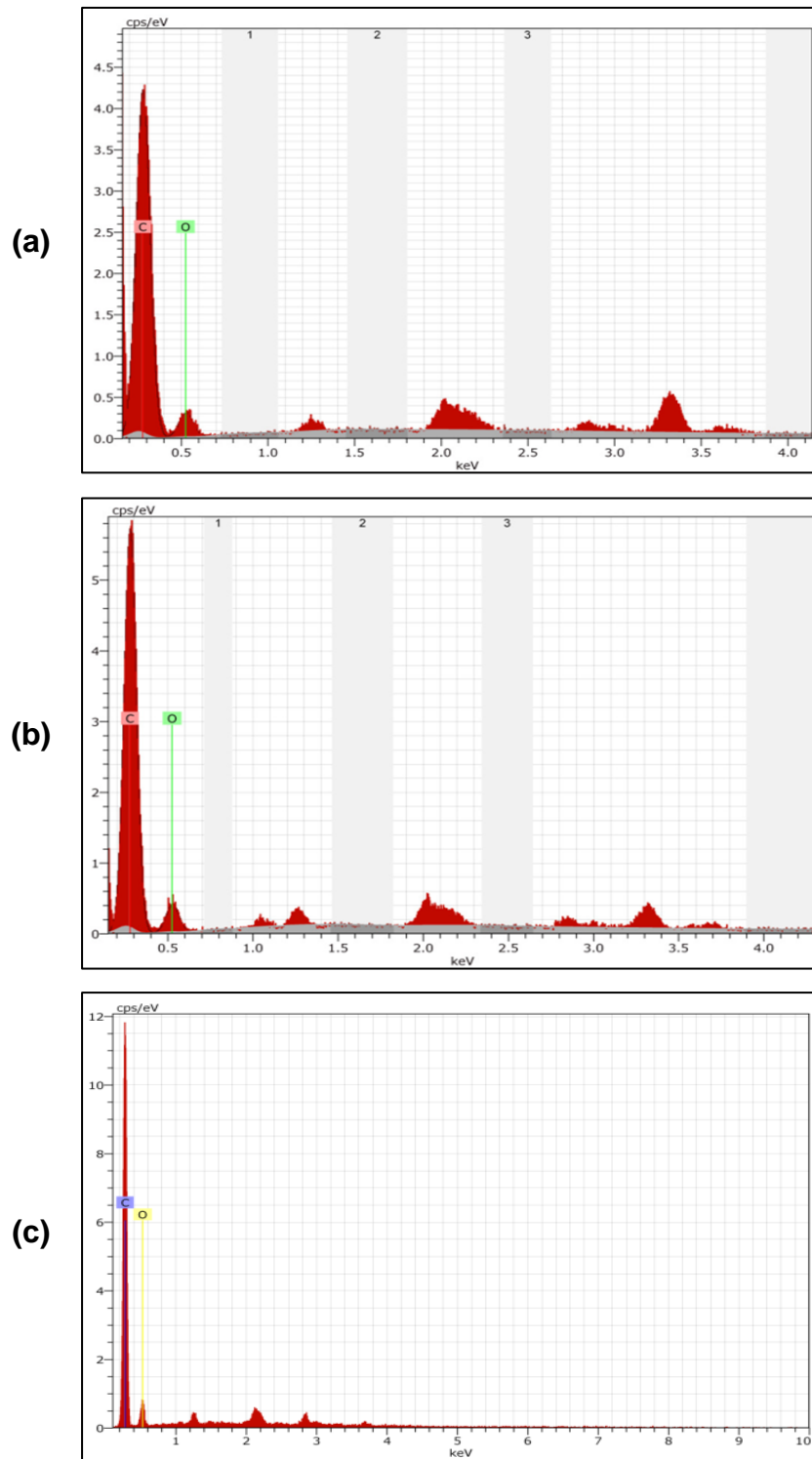


Figura A1: Mapeamento elemental do biochar da borra residual do café (a) sem ativação; (b) ativado com solução alcalina (NaOH) e (c) ativado com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).



**Figura A2: Mapeamento elemental do biochar da semente de algodão (a) sem ativação; (b) ativado com solução alcalina (NaOH) e (c) ativado com  $K_2CO_3$ , por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)**

## ANEXO B

**Tabela B1:** Identificação dos picos de compostos no bio-óleo a partir da pirólise de da borra residual do café.

Pico	1D t <sub>R</sub> (min)	2D t <sub>R</sub> (seg)	Conc. (%)	LTPRI		Nome Composto	Formula
				Calc.	Lit.(*)		
3	10.57	2.31	0,06	882	882	Butanoic acid, 3-methyl	C5H10O2
4	10.83	2.33	0,04	884	881	Butanoic acid, 2-methyl	C5H10O2
12	12.03	2.44	0,07	894	893	Pentanoic Acid	C5H10O2
23	14.43	2.55	0,04	937	935	Pentanoic acid, 4-methyl	C6H12O2
24	14.57	2.57	0,10	940	941	Pentanoic acid, 3-methyl	C6H12O2
29	15.90	2.63	0,10	971	969	n-Hexanoic acid	C6H12O2
44	20.17	2.84	0,04	1065	n.f.	n-Heptenoic Acid	C7H12O2
46	20.43	2.76	0,23	1071	1071	n-Heptanoic acid	C7H14O2
67	24.97	3.51	0,42	1168	1164	Benzenecarboxylic acid	C7H6O2
69	25.10	2.82	0,29	1171	1171	Octanoic Acid	C8H16O2
92	28.83	3.75	0,02	1251	1251	Benzeneacetic acid	C8H8O2
95	29.50	2.88	0,16	1265	1265	n-Nonanoic Acid	C9H18O2
121	33.63	3.02	0,04	1357	1358	9-Decenoic acid	C10H18O2
124	33.90	2.9	0,06	1363	1363	n-Decanoic acid	C10H20O2
152	38.03	2.93	0,06	1461	1465	n-Undecanoic acid	C11H22O2
153	38.30	3.07	0,07	1467	1484	10-Undecenoic Acid	C11H20O2
209	49.50	3.03	0,18	1763	1763	n-Tetradecanoic acid	C14H28O2
229	52.97	3.06	0,09	1864	1865	n-Pentadecanoic acid	C15H30O2
243	55.77	3.22	0,14	1948	1948	9-Hexadecenoic acid	C16H30O2
247	56.43	3.23	19,21	1968	1968	n-Hexadecanoic acid	C16H32O2
251	59.37	3.16	0,11	2061	2065	n-Heptadecanoic acid	C17H34O2
269	61.90	3.35	11,12	2145	2146	9-Octadecenoic acid (Z) (oleic acid)	C18H34O2
271	62.43	3.22	9,92	2163	2163	n-Octadecanoic acid	C18H36O2
276	63.23	3.54	2,81	2191	2184	9-Octadecynoic acid	C18H32O2
294	68.17	3.27	0,50	2370	2365	n-Eicosanoic Acid	C20H40O2
<b>Ácidos</b>			<b>45,89</b>	<b>25 compostos</b>			
206	48.30	2.91	0,06	1729	1729	Methyl tetradecanoate	C15H30O2
216	50.70	2.90	0,25	1796	1796	Tetradecanoic acid, ethyl ester	C16H32O2
224	51.77	2.95	0,01	1828	1827	Pentadecanoic acid, methyl ester	C16H32O2
240	55.10	2.99	1,11	1928	1928	Hexadecanoic acid, methyl ester	C17H34O2
250	58.30	3.02	0,06	2026	2028	Heptadecanoic acid, methyl ester	C18H36O2
252	59.90	3.06	1,56	2078	n.f.	Allyl nonanoate	C12H22O2
255	60.30	3.00	0,10	2091	2091	Hexadecanoic acid, propyl ester	C19H38O2
259	60.57	3.28	0,54	2100	2101	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester	C19H34O2
260	60.70	3.17	0,74	2104	2103	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	C19H36O2
261	60.70	3.41	0,15	2104	2105	9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester, (Z,Z,Z)-	C19H32O2
264	61.10	3.40	0,10	2118	2112	8,11-Octadecadienoic acid, methyl ester	C19H34O2
265	61.37	3.06	1,01	2127	2127	Octadecanoic acid, methyl ester	C19H38O2



268	61.77	3.47	4,96	2141	2151	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, ethyl ester	C20H36O2
277	63.37	3.04	0,25	2195	2195	Octadecanoic acid, ethyl ester	C20H40O2
283	64.97	3.47	0,86	2252	n.f.	Hexadecanoic acid, dihydroxypropyl ester	C19H38O4
284	65.77	3.12	0,47	2281	n.f.	Octadecanoic acid, propenyl ester	C21H40O2
293	67.10	3.13	0,10	2330	2332	Eicosanoic acid, methyl ester	C21H42O2
304	72.43	3.22	0,04	2547	2538	Docosanoic acid, methyl ester	C23H46O2
308	74.57	3.91	0,06	2621	2615	Tricosanoic acid, methyl ester	C24H48O2
<b>Ésteres</b>		<b>12,40</b>		<b>19 compostos</b>			
78	26.57	4.71	0,44	1203	n.f.	anhydro sugar	
81	27.23	4.59	0,20	1217	n.f.	anhydro sugar	
82	27.23	4.70	0,22	1217	n.f.	anhydro sugar	
83	27.77	4.80	0,06	1229	n.f.	anhydro sugar	
85	28.03	4.74	0,09	1235	n.f.	anhydro sugar	
91	28.70	4.98	0,17	1249	n.f.	anhydro sugar	
123	33.63	5.12	0,04	1358	n.f.	anhydro sugar	
142	36.03	4.33	0,14	1413	n.f.	anhydro sugar	
<b>Açúcares</b>		<b>1,35</b>		<b>8 compostos</b>			
8	11.50	2.83	0,09	890	863	2-Furanmethanol	C5H6O2
36	18.57	2.64	0,01	1031	1031	1-Hexanol, 2-ethyl	C8H18O
150	37.77	4.23	0,02	1455	1449	2,3-Dimethoxybenzyl alcohol	C9H12O3
188	45.50	2.82	0,05	1651	1660	4-Tetradecenol	C14H28O
190	46.03	2.74	0,06	1666	1667	9-Tetradecenol	C14H28O
273	62.83	4.02	0,05	2177	n.f.	Nonadecenol	C19H38O
287	66.30	3.46	0,50	2300	n.f.	Eicosenol	C20H40O
288	66.30	3.51	0,37	2300	2296	n-Eicosanol	C20H42O
300	69.77	3.81	0,26	2439	n.f.	Heneicosenol	C21H42O
<b>Álcoois</b>		<b>1,41</b>		<b>9 compostos</b>			
34	17.63	3.39	0,11	1011	1011	Benzaldehyde, 2-hydroxy	C7H6O2
39	19.50	3.69	0,01	1051	1051	Benzeneacetaldehyde	C8H8O
253	59.90	3.34	0,18	2078	2080	2,13-octadecadienal (E,E)	C18H32O
301	69.90	3.67	0,16	2446	n.f.	Docosadienal	C22H40O
<b>Aldeídos</b>		<b>0,47</b>		<b>4 compostos</b>			
6	10.97	3.09	0,05	885	n.f.	Cyclopentenone	C5H6O
14	12.03	3.10	0,04	894	873	Furanone, methyl	C5H6O2
15	12.17	2.99	0,07	895	885	3-Cyclohexen-1-one	C6H8O
16	12.70	2.55	0,02	899	900	2-Heptanone	C7H14O
19	13.77	4.08	0,05	922	922	Butyrolactone	C4H6O2
20	14.17	3.34	0,02	931	927	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy	C5H6O2
22	13.10	3.09	0,01	906	903	Cyclohexanone	C6H10O
26	14.83	3.78	0,05	947	949	2,5-Furandione, 3-methyl	C5H4O3
35	18.17	4.54	0,12	1023	n.f.	2,5-Furandione, dihydro-3-methyl	C5H6O3
37	18.57	3.58	0,49	1031	1034	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl	C6H8O2
41	19.77	3.46	0,14	1057	n.f.	Furanone (dimethyl,hydroxy)	C6H8O3
42	19.90	3.35	0,07	1060	n.f.	Cyclopentenone (hydroxydimethyl)	C7H10O2
43	19.90	4.74	0,16	1060	n.f.	Pyranone, tetrahydro	C5H8O2
56	22.70	4.02	0,25	1120	1118	Maltol	C6H6O3

57	22.70	4.52	0,04	1120	n.f.	Levogluosenone	C6H6O3
59	22.97	3.61	0,28	1126	n.f.	Hydroxy-Cyclopentenone, C2	C7H10O2
60	23.23	4.98	0,09	1132	1131	2(5H)-Furanone, 3-hydroxy-4,5-dimethyl	C6H8O3
62	23.90	4.69	0,25	1146	n.f.	DihydroFurandione, methyl	C5H6O3
65	24.30	5.19	0,06	1155	n.f.	Pyranone, tetrahydro	C5H8O2
80	27.23	3.59	0,15	1217	n.f.	Hydroxy cyclopentenone, C3	C8H12O2
89	28.57	4.53	0,02	1246	1250	2-Coumaranone	C8H6O2
102	30.57	4.01	0,09	1289	n.f.	Dihydroxy Acetophenone	C8H8O3
104	30.83	4.57	0,07	1295	1307	1H-Indanone	C9H8O
105	30.97	2.88	0,02	1297	1297	2-Undecanone	C11H22O
112	31.90	4.25	0,01	1318	n.f.	Dihydroxy Indenone, methyl	C10H10O
135	35.37	2.90	0,02	1397	1397	Dodecanone	C12H24O
161	39.63	2.91	0,02	1500	1499	2-Tridecanone	C13H26O
170	40.97	5.23	0,04	1534	n.f.	Dihydroxy Benzofuranone, C2	C10H12O2
181	43.63	2.94	0,01	1600	1597	2-Tetradecanona	C14H28O
186	45.37	4.78	0,12	1649	1645	Benzophenone	C13H10O
201	47.37	2.97	0,04	1703	1703	2-Pentadecanone	C15H30O
218	50.97	3.00	0,02	1804	1804	2-Hexadecanone	C16H32O
232	53.50	2.96	0,02	1880	1880	3-Heptadecanone	C18H36O
237	54.43	3.03	0,49	1908	1906	2-Heptadecanone	C18H36O
262	60.83	3.09	0,88	2109	2106	2-Nonadecanone	C19H38O
289	66.57	3.18	0,12	2310	2309	2-Heneicosanone	C21H42O
<b>Cetonas</b>			<b>4,43</b>	<b>36 compostos</b>			
30	16.30	3.22	0,95	981	979	Phenol	C6H6O
40	19.77	3.37	0,14	1057	1058	Phenol, 2-methyl	C7H8O
49	20.70	3.40	1,11	1077	1077	Phenol, 4-methyl	C7H8O
51	21.63	3.62	0,02	1097	1097	Phenol, 2-methoxy	C7H8O2
52	21.77	3.23	0,01	1100	1100	Phenol, 3-methyl	C7H8O
61	23.63	3.46	0,09	1140	1140	Phenol, 2-ethyl	C8H10O
64	24.17	3.49	0,23	1151	1150	Phenol, 2,4-dimethyl	C8H10O
68	24.97	3.53	0,21	1168	1168	Phenol, 3-ethyl	C8H10O
70	25.63	3.63	0,05	1183	1184	Phenol, 4-ethyl	C8H10O
71	26.03	3.56	0,01	1191	1191	Phenol, 2,3-dimethyl-	C9H12O
72	26.30	3.65	0,12	1197	1197	Phenol, 3,4-dimethyl	C8H10O
76	26.57	3.63	0,04	1203	1200	Phenol, 2-methoxy-4-methyl	C8H10O2
77	26.57	3.80	1,20	1203	1201	1,2-Benzenediol	C6H6O2
79	26.97	3.56	0,01	1211	1211	Phenol, 2,4,6-trimethyl	C9H12O
84	27.90	3.51	0,09	1231	1236	Phenol, 2-ethyl-6-methyl	C9H12O
88	28.43	3.55	0,07	1243	1239	Phenol, 4-ethyl-3-methyl	C9H12O
94	29.37	3.53	0,05	1263	1262	Phenol, 4-propyl	C9H12O
96	29.77	3.65	0,01	1271	n.f.	Phenol, trimethyl	C9H12O
97	29.77	3.84	0,05	1271	1272	1,2-Benzenediol, 3-methoxy	C7H8O3
98	30.03	4.32	0,23	1277	n.f.	Hydroquinone (Benzenediol)	C6H6O2
99	30.30	3.68	0,06	1283	1276	Phenol, 2,3,5-trimethyl-	C9H12O
100	30.30	3.74	0,06	1283	n.f.	Benzenediol, methyl	C7H8O2
101	30.43	3.64	0,20	1286	1286	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy	C9H12O2

106	30.97	3.86	0,06	1297	1295	1,2-Benzenediol, 4-methyl	C7H8O2
109	31.50	3.82	0,06	1309	1320	Phenol, 3,4,5-trimethyl-	C9H12O
111	31.77	3.54	0,04	1315	1315	Phenol, 2-methyl-5-(1-methylethyl)	C10H14O
113	32.03	3.90	0,27	1321	1321	2-Methoxy-4-vinylphenol	C9H10O2
114	32.17	3.49	0,02	1324	1319	Phenol, 2,3,5,6-tetramethyl-	C10H14O
116	32.30	4.11	0,05	1327	1335	1H-Indanol	C9H10O
119	33.23	4.10	0,02	1349	n.f.	Indenol C3	C9H10O
120	33.23	4.38	0,05	1349	n.f.	Benzenediol, methyl	C7H8O2
122	33.63	4.38	0,02	1358	1358	Phenol, 2,6-dimethoxy	C8H10O3
125	33.90	3.57	0,04	1364	1364	Phenol, 4-butyl	C10H14O2
126	34.03	3.74	0,02	1367	1362	Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)	C10H12O2
128	34.17	3.82	0,02	1370	n.f.	Phenol, C5	C10H14O
132	34.83	4.34	0,07	1385	1383	Resorcinol monoacetate	C8H8O3
133	35.10	3.93	0,07	1391	1392	1,2-Benzenediol, 4-ethyl-	C8H10O2
144	36.43	3.52	0,02	1423	n.f.	Phenol, C5	C11H16O
146	36.70	4.07	0,02	1429	n.f.	Phenol, methylallyl	C10H12O
147	37.90	3.97	0,04	1458	1457	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)	C10H12O2
151	40.57	4.79	0,02	1524	1524	2- Naphthalenol	C10H8O
167	40.97	4.15	0,02	1533	1526	5-tert butylpyrogallol	C10H14O3
169	36.70	4.39	0,04	1429	n.f.	Benzenediol, ethyl	C8H10O2
<b>Fenóis</b>		<b>6,02</b>		<b>43 compostos</b>			
141	36.03	4.28	0,12	1413	n.f.	Hydroxybenzofuran, methyl	C9H8O2
145	36.57	4.37	0,15	1426	n.f.	Hhydroxybenzofuran, methyl	C9H8O2
281	64.30	6.18	0,05	2230	n.f.	Benzonaphthofuran	C16H10O
<b>Éteres</b>		<b>0,32</b>		<b>3 compostos</b>			
1	8.83	2.29	1,41	798	790	Toluene	C7H8
10	11.77	2.53	0,07	872	869	Ethylbenzene	C8H10
13	12.03	2.53	0,05	878	876	p-Xylene	C8H10
18	12.97	2.65	0,02	903	903	o-Xylene	C8H10
28	15.77	2.73	0,04	968	968	Benzene, 1-ethyl-3-methyl	C9H12
33	17.23	2.82	0,02	1003	1001	Benzene, 1,2,4-trimethyl	C9H12
58	22.97	3.03	0,04	1125	n.f.	Benzene, C6	C10H14
63	24.17	3.27	0,04	1151	1148	1H-Indane, 4-methyl	C10H12
93	29.37	3.36	0,04	1263	n.f.	Indene, C2	C11H14
127	34.17	3.00	0,05	1369	1369	n-heptyl, Benzene	C13H20
129	34.43	3.04	0,04	1376	n.f.	Benzene, C7	C13H20
139	35.77	4.50	0,07	1407	n.f.	Benzene, cyclopropyl	C9H10
149	37.23	3.21	0,04	1442	n.f.	Benzene, heptenyl	C13H18
155	38.57	3.02	0,06	1474	1474	n-octyl, Benzene	C14H22
156	38.57	3.05	0,06	1474	n.f.	Benzene, C8	C14H22
158	38.83	3.06	0,05	1480	n.f.	Benzene, C8	C14H22
166	40.43	3.00	0,10	1520	n.f.	Benzene C9	C15H24
172	41.77	3.05	0,07	1553	n.f.	Benzene, C9	C15H24
175	42.70	3.05	0,10	1576	1576	n- nonyl, Benzene	C15H24
177	42.97	3.08	0,10	1583	n.f.	Benzene, C10	C15H24
183	44.03	3.03	0,11	1611	n.f.	Benzene, C10	C16H26

195	46.70	3.07	0,11	1685	1684	n-decyl-benzene	C16H26	
197	46.83	3.12	0,07	1688	n.f.	Benzene, C11	C16H26	
203	47.63	3.05	0,29	1711	n.f.	Benzene, C11	C17H28	
204	47.90	3.06	0,21	1718	n.f.	Benzene, C11	C17H28	
214	50.43	3.11	0,17	1788	1789	n-undecyl, Benzene,	C17H28	
221	51.23	3.06	0,05	1812	n.f.	Benzene, C12	C18H30	
223	51.50	3.08	0,04	1820	n.f.	Benzene, C12	C18H30	
248	57.37	3.18	0,06	1996	n.f.	Benzene C13	C19H32	
258	60.57	3.22	0,38	2100	2090	n-tetradecyl-benzene	C20H34	
266	61.37	4.16	0,05	2128	n.f.	Benzene C14	C20H34	
267	61.63	4.21	0,06	2137	n.f.	Benzene C14	C20H34	
270	62.17	3.78	0,04	2155	n.f.	Benzene C14	C20H34	
275	63.10	3.95	0,81	2187	n.f.	Benzene C14	C20H34	
278	63.37	3.97	0,07	2196	n.f.	Benzene C14	C20H34	
280	64.03	3.83	0,11	2219	n.f.	Benzene C15	C21H36	
285	66.17	3.81	0,06	2295	n.f.	Benzene C15	C21H36	
290	66.57	3.84	0,04	2310	n.f.	Benzene C16	C22H38	
303	71.63	3.35	0,06	2521	n.f.	Benzene C19	C25H42	
<b>Hidrocarbonetos Monoaromáticos</b>			<b>5,27</b>					<b>39 compostos</b>
11	11.90	2.36	0,04	893	n.f.	Cyclohexadiene, C2	C8H12	
38	18.83	2.60	0,07	1037	1037	Limonene	C10H16	
73	26.30	5.02	0,27	1198	n.f.	Cyclobutane, C4	C8H16	
154	38.57	2.78	0,01	1474	n.f.	Cyclohexene, C8	C14H26	
173	41.90	2.70	0,11	1556	n.f.	Cycloundecene	C11H20	
194	46.70	2.84	0,06	1685	n.f.	Cyclohexene, C9	C15H28	
199	47.10	2.77	0,16	1696	n.f.	Cyclohexene, C9	C15H28	
213	50.43	2.88	0,05	1788	n.f.	Cyclohexene, C10	C16H30	
<b>Hidrocarbonetos Ciclicos</b>			<b>0,77</b>					<b>8 compostos</b>
74	26.43	3.88	0,06	1200	1203	Naphtalene	C10H8	
110	31.50	3.90	0,06	1309	1308	Naphthalene, 2-methyl	C11H10	
115	32.30	4.03	0,05	1327	1326	Naphthalene, 1-methyl	C11H10	
148	36.97	3.99	0,04	1436	1436	Naphthalene, 1,4-dimethyl	C12H12	
157	38.57	4.16	0,01	1474	1473	Naphthalene, 1,8 dimethyl	C12H12	
171	41.23	3.97	0,01	1540	1556	Naphthalene, 1,2,5-trimethyl-	C13H14	
220	51.10	5.25	0,02	1809	1806	Anthracene	C14H10	
244	56.03	5.33	0,02	1957	1959	Anthracene, 1-methyl	C15H12	
<b>Hidrocarbonetos Poliaromaticos</b>			<b>0,28</b>					<b>8 compostos</b>
5	10.97	2.11	0,10	885	883	2-Methyl-1-octene	C9H18	
9	11.63	2.11	0,05	890	n.f.	Nonene	C9H18	
21	14.03	2.19	0,02	927	n.f.	Decene	C10H20	
27	14.97	2.24	0,05	949	n.f.	Decene	C10H20	
103	30.83	2.44	0,04	1294	1294	1-Tridecene	C13H26	
134	35.23	2.48	0,18	1394	1394	1-Tetradecene	C14H28	
138	35.77	2.50	0,04	1406	n.f.	Tetradecene	C14H28	
143	36.17	2.52	0,02	1416	n.f.	Tetradecene	C14H28	
159	39.37	2.51	0,38	1493	1493	1-pentadecene	C15H30	

164	39.90	2.53	0,11	1506	1507	2-Pentadecene (E)	C15H30
165	40.30	2.55	0,05	1516	1517	2-Pentadecene (Z)	C15H30
174	42.17	2.71	0,05	1563	n.f.	Dodecadiene	C12H22
176	42.83	2.63	0,34	1579	n.f.	Pentadecene	C15H20
178	43.10	2.57	0,32	1586	n.f.	Hexadecene	C16H32
179	43.37	2.55	0,27	1593	1590	1-Hexadecene	C16H32
182	43.77	2.57	0,10	1603	1604	3-Hexadecene	C16H32
184	44.30	2.58	0,04	1618	1618	2 Hexadecene (Z)	C16H32
185	45.37	2.73	0,07	1648	n.f.	Tridecadiene	C13H24
189	45.77	2.73	0,10	1659	n.f.	Tridecadiene	C13H24
191	46.17	2.62	0,05	1670	1670	8-Heptadecene	C17H34
192	46.57	2.61	0,54	1681	1680	7-Heptadecene	C17H34
193	46.70	2.69	0,61	1685	n.f.	Tridecadiene	C13H24
196	46.83	2.60	0,84	1688	1689	1- Heptadecene	C17H34
198	47.10	2.58	0,22	1696	1696	5- Heptadecene	C17H34
202	47.50	2.60	0,17	1707	1708	trans-2-Heptadecene	C17H34
205	48.03	2.62	0,02	1722	n.f.	Octadecene	C18H36
207	48.57	2.52	0,06	1736	n.f.	Octadecene	C18H36
208	49.50	2.76	0,27	1762	n.f.	Tetradecadiene	C14H26
210	49.63	2.73	0,05	1766	n.f.	Octadecene	C18H36
211	50.17	2.70	0,06	1781	n.f.	Tetradecadiene	C14H26
212	50.43	2.63	0,11	1788	1782	7-Octadecene-cis	C18H36
215	50.70	2.62	0,14	1796	1795	1-Octadecene	C18H36
219	51.10	2.63	0,05	1807	1808	trans-2-Octadecene	C18H36
222	51.50	2.66	0,01	1819	1811	(E)-5-Octadecene	C18H36
228	52.97	2.79	0,02	1863	n.f.	Pentadecadiene	C15H28
231	53.50	2.68	0,02	1879	n.f.	Nonadecene	C19H38
233	53.77	2.68	0,10	1887	n.f.	Nonadecene	C19H38
234	54.03	2.65	0,07	1895	1895	1-Nonadecene	C19H38
236	54.43	2.67	0,01	1907	1906	2-nonadecene (E)	C19H38
239	54.97	2.69	0,02	1923	1925	2-nonadecene (Z)	C19H38
272	62.70	3.72	0,09	2173	n.f.	Docosene	C22H44
296	68.43	2.87	0,02	2379	n.f.	Tetracosene	C24H48
297	68.83	2.86	0,21	2394	2394	1-Tetracosene	C24H48
<b>Hidrocarbonetos Insaturados</b>				<b>1,19</b>		<b>43 compostos</b>	
2	9.63	1.99	0,07	875	800	n-Octane	C8H18
17	12.97	2.10	0,01	902	900	n-Nonane	C9H20
32	17.23	2.20	0,02	1002	1000	n-Decane	C10H22
53	21.90	2.27	0,02	1102	1100	n-Undecane	C11H24
75	26.57	2.33	0,02	1202	1200	n-Dodecane	C12H26
107	31.10	2.38	0,04	1300	1300	n-Tridecane	C13H28
137	35.50	2.42	0,25	1400	1400	n-Tetradecane	C14H30
162	39.77	2.45	2,71	1503	1500	n-Pentadecane	C15H32
180	43.63	2.49	0,39	1599	1600	n-Hexadecane	C16H34
187	45.50	2.43	0,01	1651	1649	Pentadecane, 2,6,10-trimethyl	C18H38
200	47.37	2.52	1,30	1703	1700	n-Heptadecane	C17H36

217	50.97	2.55	0,15	1803	1800	n-Octadecane	C18H38
235	54.30	2.59	0,47	1903	1900	n-Nonadecane	C19H40
249	57.50	2.63	0,11	2000	2000	n-Eicosane	C20H42
257	60.57	2.67	0,42	2099	2100	n-Heneicosane	C21H44
279	63.50	2.71	0,12	2199	2200	n-Docosane	C22H46
282	64.83	3.43	0,60	2248	2252	Docosane, 5-methyl	C23H48
286	66.30	2.76	0,18	2300	2300	n-Tricosane	C23H48
292	66.83	5.11	0,28	2321	2320	Docosane, 7-ethyl	C24H50
299	68.97	2.81	0,07	2399	2400	n-Tetracosane	C24H50
302	71.63	2.84	0,05	2520	2500	n-Pentacosane	C25H52
305	72.43	4.29	0,05	2548	2549	Pentacosane, 5-methyl	C26H54
306	74.17	2.88	0,04	2605	2600	n-Hexacosane	C26H54
309	77.10	4.44	0,17	2699	2700	n-Heptacosane	C27H56
<b>Hidrocarbonetos Saturados</b>			<b>7,58</b>	<b>24 compostos</b>			
7	11.23	2.77	0,01	887	856	1H-Pyrrole, 2-methyl	C5H7N
25	14.57	2.99	0,02	940	941	Pyridine, 2,4-dimethyl	C7H9N
31	17.10	3.54	0,11	1000	1009	2,3,6-Trimethylpyridine	C8H11N
45	20.17	3.87	0,02	1066	1065	2-Acetylpyrrole	C6H7NO
47	20.57	4.75	0,14	1075	1076	2-Pyrrolidinone	C4H7NO
48	20.57	4.08	0,10	1074	n.f.	Amino, hydroxypyrimidine	C4H5N3O
50	21.50	4.88	0,12	1095	n.f.	Pyrrolidinedione, methyl	C5H7NO2
54	22.03	3.73	0,06	1106	1101	3-Butylpyridine	C9H13N
55	22.57	3.74	0,14	1117	n.f.	Pentanamide	C5H11NO
66	24.43	3.11	0,04	1157	1154	2-Isobutyl-4-methylpyridine	C10H15N
86	28.30	4.58	0,09	1240	n.f.	Pyrrolidinedione	C4H5NO2
87	28.17	3.95	0,06	1237	1238	1H-Pyrrole-2,5-dione, 3-ethyl-4-methyl	C7H9NO2
90	28.70	4.49	0,10	1249	1250	Benzenepropanenitrile	C9H9N
108	31.23	4.7	0,07	1303	1303	Indole	C8H7N
117	32.30	4.34	0,06	1328	n.f.	Benzenediamine, methoxy	C7H10N2O
118	32.30	4.39	0,06	1328	n.f.	Pyrrolidinedione, butyl	C8H13NO3
130	34.70	5.26	0,05	1382	1373	2-Methylindole	C9H9N
131	34.83	4.28	0,05	1385	1388	3-Methylindole	C9H9N
136	35.37	4.65	0,29	1397	1392	5-Methylindole	C9H9N
140	35.90	4.33	0,09	1410	n.f.	Dihydro pyrazinone, C4	C8H12N2O
160	39.37	4.64	0,10	1494	n.f.	Benzonitrile, trimethyl	C11H11N
163	39.77	4.69	0,07	1504	n.f.	Indole, C2	C10H11N
168	40.83	2.65	0,07	1529	n.f.	Nitrile derivate	
225	51.77	5.95	0,02	1829	n.f.	Pirazine derivate	
226	51.90	5.9	0,06	1833	n.f.	Pirazine derivate	
227	52.70	6.08	0,09	1857	n.f.	Pirazine derivate	
230	53.10	6.19	2,52	1869	1848	Caffeine	C8H10N4O2
238	54.43	3.26	0,64	1908	n.f.	Nitrile derivate	
241	55.23	5.74	0,04	1933	n.f.	Pirazine derivate	
242	55.63	5.66	0,15	1945	n.f.	Pirazine derivate	
245	56.03	5.77	0,14	1957	n.f.	Pirazine derivate	
246	56.17	5.91	0,06	1961	n.f.	Pirazine derivate	

254	60.03	3.61	0,04	2083	n.f.	Nitrile derivate	
256	60.30	3.46	0,21	2091	n.f.	Nitrile derivate	
263	60.83	3.33	0,56	2109	n.f.	Nitrile derivate	
274	63.10	3.88	0,81	2187	2186	Hexadecanamide	C16H33NO
291	66.70	3.4	0,09	2315	n.f.	Nitrile derivate	
295	68.17	4.12	0,15	2370	2375	9-Octadecenamide, (Z)	C18H35NO
298	68.83	3.93	0,14	2395	2398	Octadecanamide	C18H37NO
307	74.17	4.02	0,06	2605	n.f.	Eicosanamide	C20H41NO
<b>Nitrogenados</b>			<b>7,69</b>	<b>40 compostos</b>			

n.f. = não encontrado

(\*) LPTRI de acordo com NISTChemistry biblioteca virtual  
(<http://webbook.nist.gov/chemistry/>)

**Table B2:** Identificação dos picos de compostos no bio-óleo a partir da pirólise da semente de algodão.

Pico	1D t <sub>R</sub>	2D t <sub>R</sub>	Conc. (%)	LTPRI		Nome Composto	Formula
				Calc.	Lit(*)		
6	5.40	1.50	0.45	855	864	Propanoic acid, 2,2-dimethyl-	C5H10O2
27	6.33	1.69	0.13	884	879	Pentanoic acid	C5H10O2
100	8.33	1.90	0.16	947	949	4-Methylpentanoic acid	C6H12O2
163	9.53	1.97	0.11	984	984	2-Methylpentanoic acid	C6H12O2
377	13.40	2.19	0.13	1084	1076	Heptanoic acid	C7H14O2
688	17.53	2.32	0.15	1180	1180	Octanoic Acid	C8H16O2
1382	26.07	2.39	0.03	1376	1376	n-Decanoic acid	C10H20O2
1958	41.13	2.49	0.18	1767	1767	Tetradecanoic acid	C14H28O2
2051	47.80	2.66	2.91	1968	1968	n-Hexadecanoic acid	C16H32O2
2125	53.27	2.83	0.79	2147	2163	trans-13-Octadecenoic acid	C18H34O2
<b>Ácidos</b>			<b>5.02</b>			<b>10 compostos</b>	
19	5.80	2.10	2.68	868	867	2-Furanmethanol	C5H6O2
176	9.80	2.88	0.09	993	991	2-Furanmethanol, acetate	C7H8O3
1922	39.67	2.15	0.05	1724	n.f.	(6Z)-Nonen-1-ol	C14H28O
2087	51.27	2.97	0.67	2080	2081	1-Octadecanol	C18H38O
2350	67.53	3.71	0.06	2692	n.f.	Hexadecenol, (Z)-	C24H50O
416	13.80	1.65	0.04	1094	1089	1-Octanol	C8H18O
739	18.07	1.76	0.07	1192	1195	2-Decanol	C10H22O
1728	31.80	1.92	0.02	1515	1504	1-Decanol, 2-hexyl-	C16H34O
1883	37.93	1.96	0.24	1676	1676	Tetradecanol	C14H30O
2152	54.73	2.02	0.09	2197	2194	n-Nonadecanol-1	C19H40O
2288	62.73	2.49	0.16	2496	2493	1-Docosanol	C22H46O
<b>Álcoois</b>			<b>4.18</b>			<b>11 compostos</b>	
335	12.73	2.65	0.03	1068	1067	Benzaldehyde, 2-methyl-	C8H8O
817	19.00	5.34	0.03	1214	n.f.	Benzaldehyde, 2-hydroxy-	C9H10O
921	20.33	4.41	0.10	1244	n.f.	Benzaldehyde C3	C9H10O
1196	23.67	5.66	0.04	1321	n.f.	Benzaldehyde C4	C10H12O
1294	24.87	5.87	0.04	1349	n.f.	Benzaldehyde C4	C10H12O
1495	27.53	4.22	0.06	1411	n.f.	Benzaldehyde, 2,4,6-trimethyl-	C8H8O3
1660	30.47	5.56	0.13	1483	n.f.	Benzenedicarboxaldehyde	C8H6O2
1972	41.67	2.60	0.05	1782	n.f.	Benzaldehyde C8	C14H18O
66	7.27	2.59	1.95	914	920	4-methyl-furfural	C6H6O2
215	10.47	3.01	0.19	1011	n.f.	Furaldehyde	C5H4O2
504	14.87	3.92	0.20	1120	n.f.	Furaldehyde	C5H4O2
<b>Aldeídos</b>			<b>2.81</b>			<b>11 compostos</b>	
193	10.07	3.31	1.25	1001	n.f.	3-Hydroxy-3-methyl-2-butanone	C5H10O2



40	6.60	1.75	0.11	892	889	2-heptanone	C7H14O
174	9.80	2.09	0.08	993	990	2-Octanone	C8H16O
323	12.47	3.59	0.25	1061	1074	6-Methyl-3,5-heptadiene-2-one	C8H12O
2021	45.67	2.46	0.11	1901	1902	2-Heptadecanone	C17H34O
334	12.73	2.35	0.08	1068	n.f.	1-Propanone, 1-phenyl-	C9H10O
646	16.87	3.75	0.03	1165	n.f.	Acetophenone, 4'-hydroxy-	C8H8O2
1032	21.80	4.00	0.18	1277	n.f.	3,4-Dihydroxyacetophenone	C8H8O3
1670	30.60	4.93	0.05	1486	1485	4-hydroxy-3-methoxy acetophenone	C9H10O3
59	7.13	2.56	1.23	910	910	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	C6H8O
137	9.00	3.19	0.95	968	973	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	C6H8O
192	10.07	2.96	0.62	1001	n.f.	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C7H10O
194	10.07	3.62	0.62	1001	n.f.	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	C6H8O2
242	11.13	3.40	1.17	1028	1025	3-Hydroxy-2-methyl-2-cyclopenten-1-one;	C6H8O2
260	11.53	3.38	1.51	1038	1040	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C7H10O
320	12.47	3.05	0.11	1061	n.f.	Ethanone, 1-(2-methyl-1-cyclopenten-1-yl)-	C8H12O
322	12.47	3.58	0.02	1061	n.f.	2-Cyclohexen-1-one, 3-methyl-	C7H10O
497	14.87	3.49	0.21	1119	n.f.	Cyclohexanone, 3,5-dimethyl-	C8H14O
889	19.93	4.00	0.23	1235	n.f.	2-Cyclohexen-1-one, 4,4-dimethyl-	C8H12O
69	7.27	3.95	2.61	914	916	2(5H)-Furanone	C4H4O2
94	8.07	3.56	0.17	939	934	2(5H)-Furanone, 3-methyl-	C6H10O
151	9.27	4.02	0.40	977	989	2(5H)-Furanone, 5-methyl-	C6H10O
458	14.33	3.08	0.06	1107	n.f.	2H-Inden-2-one, 1,3-dihydro-	C9H8O
1054	22.07	4.82	0.20	1284	1292	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-	C9H8O
<b>Cetonas</b>			<b>12.23</b>	<b>24 compostos</b>			
127	8.73	2.87	0.07	960	n.f.	Propanoic acid, ethenyl ester	C5H8O2
309	12.33	3.18	0.02	1058	n.f.	Propanoic acid, propenyl ester	C6H10O2
1070	22.33	2.94	0.02	1289	n.f.	Propanoic acid, 2 propenyl ester	C6H10O2
150	9.27	3.04	0.28	976	976	Methyl 2-furoate	C6H6O3
2033	46.47	2.39	0.29	1926	1926	Hexadecanoic acid, methyl ester	C17H34O2
2097	51.93	2.56	0.17	2102	2103	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	C19H36O2
2115	52.73	2.40	0.03	2129	2128	Octadecanoic acid, methyl ester	C19H38O2
178	9.80	4.41	0.11	994	n.f.	Formic acid, 2-propenyl ester	C4H6O2
<b>Esteres</b>			<b>0.99</b>	<b>8 compostos</b>			
128	8.73	2.92	0.09	960	n.f.	n-Butyl ether	C8H18O
383	13.40	3.46	0.13	1085	n.f.	Dihydro-benzofuran	C8H8O
1564	28.73	5.70	0.02	1441	n.f.	Benzofuran	C8H6O
1572	29.00	4.02	0.08	1447	n.f.	Methoxybenzene	C9H12O3
<b>Éteres</b>			<b>0.31</b>	<b>4 compostos</b>			
148	9.27	2.75	9.24	976	979	Phenol	C6H6O
297	12.20	3.02	1.00	1055	1052	Phenol, 2-methyl-	C7H8O
357	13.13	3.09	5.23	1078	1074	Phenol, 3-methyl-	C7H8O
468	14.47	3.22	0.18	1110	1114	Phenol, 2,6-dimethyl-	C8H10O

555	15.80	3.14	0.46	1141	1138	Phenol, 2-ethyl-	C8H10O
598	16.33	3.17	1.28	1153	1154	Phenol, 2,5-dimethyl-	C8H10O
655	17.00	3.27	1.08	1168	1166	Phenol, 4-ethyl-	C8H10O
691	17.53	3.40	0.16	1180	1184	Phenol, 3-ethyl-	C8H10O
756	18.20	3.46	0.21	1195	1196	Phenol, 3,4-dimethyl-	C8H10O
976	21.13	3.26	0.26	1262	1262	2-Isopropyl-4-methylphenol	C10H14O
1170	23.53	3.15	0.02	1317	1320	Phenol, 3,4,5-trimethyl-	C9H12O
1345	25.53	3.28	0.05	1364	1361	Phenol, 4-butyl-	C10H14O
717	17.80	3.33	0.09	1186	1191	Phenol, 2,3-dimethyl-	C8H10O
793	18.73	3.31	0.08	1207	1211	Phenol, 2,4,6-trimethyl-	C9H12O
834	19.40	3.19	0.10	1222	1224	Phenol, 2-propyl-	C9H12O
858	19.67	3.27	0.30	1228	1228	Phenol, 3-(1-methylethyl)-	C9H12O
885	19.93	3.22	0.07	1235	1229	3-Isopropylphenol	C9H12O
903	20.20	3.30	0.39	1241	1242	Phenol, 2,3,6-trimethyl-	C9H12O
977	21.13	3.33	0.12	1262	1254	Phenol, 4-(2-propenyl)-	C9H10O
1020	21.67	3.43	0.12	1274	1273	2-tert-Butylphenol	C10H14O
794	18.73	3.55	4.38	1207	1197	1,2-Benzenediol (catechol)	C6H6O2
1000	21.40	3.70	0.81	1268	1263	1,2-Benzenediol, 3-methyl-	C7H8O2
1013	21.53	4.03	0.06	1271	1270	1,2-Benzenediol, 3-methoxy-	C7H8O3
1075	22.33	4.27	0.95	1289	n.f.	1,3-Benzenediol	C6H6O2
1096	22.73	3.63	0.90	1298	1294	1,2-Benzenediol, 4-methyl-	C7H8O2
1430	26.73	3.73	0.21	1392	1392	1,2-Benzenediol, 4-ethyl-	C8H10O2
1476	27.27	3.57	0.05	1405	n.f.	1,3-Benzenediol, 4-ethyl-	C8H10O2
811	19.00	3.89	0.04	1214	n.f.	Phenol, 4-ethoxy-	C8H10O2
1274	24.73	3.99	0.05	1345	1335	1H-Inden-5-ol, 2,3-dihydro-	C9H10O
408	13.67	3.44	3.35	1091	1096	2-methoxy phenol	C7H8O2
692	17.53	3.42	0.08	1180	1177	2-Methoxy-5-methylphenol	C8H10O2
719	17.80	3.51	0.08	1186	n.f.	Methoxy-methylphenol	C8H10O2
744	18.07	3.53	0.63	1192	1192	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-(creosol)	C8H10O2
877	19.80	4.00	0.03	1232	1235	3-methoxy phenol	C7H8O2
1030	21.80	3.53	1.00	1277	1287	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	C9H12O2
1074	22.33	4.08	0.02	1289	1306	Phenol, 4-(methoxymethyl)-	C8H10O2
1159	23.40	3.88	0.62	1314	1328	2-Methoxy-4-Vinyl-Phenol (4-vinyl-Guaiacol)	C9H10O
1304	25.00	4.70	1.45	1352	1367	Syringol (2,6-Dimethoxyphenol)	C8H10O3
1359	25.67	3.42	0.18	1367	1382	Phenol, 2-methoxy-4-propyl (4-propyl-guaiacol)	C10H14O2
1486	27.40	3.82	0.04	1408	1423	[Cis-Isoeugenol- (Z)] Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	C10H12O2
1576	29.13	3.91	0.28	1450	1449	[Trans-Isoeugenol- (E)] Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	C10H12O2
1744	32.20	4.84	0.04	1526	1521	2-Naphthalenol	C10H8O
<b>Fenóis</b>			<b>35.66</b>				<b>42 compostos</b>
1409	26.33	3.95	0.02	1383	1397	Biphenyl	C12H10
1823	34.60	4.44	0.03	1588	1595	Fluorene	C13H10
245	11.27	2.50	0.12	1031	1036	Indane	C9H10

281	11.93	2.92	0.09	1048	1045	Indene	C9H8
522	15.27	2.70	0.04	1128	n.f.	Indane, 1 methyl	C9H10
566	15.93	2.83	0.04	1143	1137	5-methyl indane	C9H10
595	16.33	2.94	0.05	1153	1151	4-methyl indane	C9H10
21	6.07	1.64	0.25	876	877	p-Xylene	C8H10
42	6.73	1.81	0.09	897	894	o-Xylene	C8H10
117	8.60	1.95	0.11	955	956	Benzene, 1-ethyl-4-methyl-	C9H12
124	8.73	2.03	0.02	959	958	Benzene, propyl-	C9H12
179	9.93	2.18	0.02	997	999	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	C9H12
232	11.00	2.38	0.03	1024	1023	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	C9H12
304	12.33	2.27	0.39	1058	1058	Benzene, 1-methyl-3-propyl-	C10H14
332	12.60	4.43	0.12	1065	1065	Benzene, (2,2-dimethylpropyl)-	C11H16
391	13.53	2.42	0.03	1088	1090	Benzene, tert-pentyl-	C10H16
620	16.60	2.44	0.51	1158	1160	Benzene, pentyl	C11H16
652	17.00	2.51	0.18	1168	1165	Benzene, 1-butyl-2-methyl-	C11H16
974	21.13	2.49	0.19	1262	1261	Benzene hexyl	C12H18
994	21.40	2.57	0.20	1268	1281	Benzene, pentamethyl	C11H16
1357	25.67	2.50	0.14	1367	1367	Benzene, heptyl-	C13H20
1368	25.80	2.58	0.10	1370	n.f.	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C9H12
1628	29.93	2.52	0.10	1469	n.f.	Benzene, C7	C13H20
1634	30.07	2.59	0.07	1472	n.f.	Benzene, (1,3-dimethylbutyl)-	C12H18
1714	31.53	2.52	0.06	1508	n.f.	Benzene, (1-methylbutyl)-	C11H16
1813	34.07	2.52	0.08	1574	n.f.	Benzene, nonyl-	C15H24
1817	34.20	2.58	0.07	1577	n.f.	Benzene, (1-methylethyl)-	C9H12
1884	37.93	2.53	0.07	1676	1675	Benzene, decyl	C16H26
1908	39.00	2.52	0.12	1705	n.f.	Benzene, 1-ethyl-4-methyl-	C9H12
733	17.93	3.68	0.18	1189	1199	Naphthalene	C10H8
969	21.00	3.18	0.03	1259	n.f.	Azulene	C10H8
1113	22.87	3.67	0.17	1301	1299	Naphthalene, 2-methyl-	C11H10
1173	23.53	3.86	0.09	1317	1316	Naphthalene, 1-methyl-	C11H10
1494	27.53	3.61	0.03	1411	1417	Naphthalene, 1,3-dimethyl-	C12H12
1529	28.20	3.79	0.07	1427	1420	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	C12H12
<b>Hidrocarbonetos aromáticos</b>			<b>3.88</b>	<b>35 compostos</b>			
223	10.87	2.40	0.05	1021	1005	2-decene (E)	C10H20
791	18.73	1.77	0.02	1207	n.f.	4-Decene, 5-methyl-, (E)-	C11H22
1079	22.47	1.82	0.09	1292	n.f.	5-Dodecene, (Z)-	C12H24
1437	26.87	1.84	0.17	1395	1396	7-Tetradecene	C14H28
1480	27.40	1.86	0.04	1407	1407	1-Dodecene, 2-ethyl-	C14H28
1506	27.80	1.89	0.02	1417	n.f.	1-Octene, 3,7-dimethyl-	C10H20
1663	30.60	2.03	0.02	1485	n.f.	Dodecadiene	C12H22
1676	30.87	1.88	0.20	1491	1492	1-pentadecene	C15H30
1811	34.07	2.04	0.06	1573	n.f.	Tridecadiene	C13H24

1832	34.87	1.90	0.19	1594	1593	1-Hexadecene	C16H32
1843	35.27	1.93	0.03	1605	1604	3-Hexadecene	C16H32
1886	38.07	2.07	0.11	1679	n.f.	Tetradecadiene	C14H26
1893	38.60	1.92	0.04	1694	1694	3-Heptadecene	C17H34
1907	39.00	1.94	0.02	1705	1708	Trans-2-Heptadecene	C17H34
1924	39.80	1.85	0.02	1728	1721	Cis-2-Heptadecene	C17H34
1978	42.07	1.94	0.03	1793	1793	1-Octadecene	C18H36
2019	45.53	1.96	0.02	1897	1895	1-Nonadecene	C19H38
2064	48.73	1.98	0.03	1997	1995	1-eicosene	C20H40
2084	51.00	3.15	0.44	2071	n.f.	Octadecadiene	C18H34
2094	51.80	2.00	0.03	2097	2098	1-heneicosene	C21H42
2119	53.00	2.99	6.77	2138	n.f.	Eicosadiene	C20H38
2133	53.80	3.24	0.08	2165	n.f.	Eicosadiene	C20H38
2196	57.53	2.05	0.03	2296	2296	1-Tricosene	C24H46

<b>Hidrocarbonetos olefinicos</b>				<b>8.51</b>		<b>23 compostos</b>	
186	10.07	1.42	0.04	1001	1000	Decane	C10H22
295	12.20	1.44	0.07	1054	1054	Decane, -4 methyl-	C11H24
315	12.47	1.44	0.02	1061	1061	Decane, 2-methyl-	C11H24
436	14.07	1.58	0.15	1101	1100	Undecane	C11H24
454	14.33	1.53	0.02	1107	n.f.	Decane, methyl-	C11H24
771	18.47	1.66	0.17	1201	1200	Dodecane	C12H26
1027	21.80	1.62	0.04	1276	1268	Dodecane, 2-methyl-	C13H28
1095	22.73	1.62	0.01	1298	1280	Dodecane, 3-methyl-	C13H28
1106	22.87	1.73	0.30	1301	1300	Tridecane	C13H28
1198	23.80	1.67	0.05	1323	1325	Dodecane, 4,6-dimethyl-	C14H30
1227	24.20	1.67	0.02	1332	n.f.	Octane, 3-ethyl-2,7-dimethyl-	C12H26
1464	27.13	1.77	0.43	1401	1400	Tetradecane	C14H30
1671	30.73	1.69	0.05	1488	1467	Tetradecane, 2-methyl-	C15H32
1700	31.27	1.79	1.13	1501	1500	Pentadecane	C15H32
1758	32.60	1.72	0.05	1535	1533	Pentadecane, 2-methyl-	C16H34
1770	33.00	1.71	0.01	1546	1549	Pentadecane, 6-methyl-	C16H34
1840	35.13	1.82	0.28	1601	1600	Hexadecane	C16H34
1896	38.73	1.73	0.03	1697	1673	Hexadecane, 3-methyl-	C17H36
1903	38.87	1.84	0.32	1701	1700	Heptadecane	C17H36
1932	40.33	1.76	0.05	1743	1745	Heptadecane, 7-methyl-	C18H38
1984	42.33	1.86	0.12	1801	1800	Octadecane	C18H38
2020	45.67	1.89	0.10	1901	1900	Nonadecane	C19H40
2027	45.93	1.77	0.03	1909	n.f.	Nonadecane, methyl	C19H40
2044	47.40	1.79	0.05	1955	1952	Nonadecane, 5-methyl	C20H42
2068	48.87	1.91	0.10	2001	2000	Eicosane	C20H42
2096	51.93	1.93	0.11	2101	2100	Heneicosane	C21H44
2129	53.67	1.82	0.04	2160	n.f.	Heneicosane, 2-methyl	C22H46

2155	54.87	1.95	0.19	2201	2200	Docosane	C22H46
2198	57.67	1.98	0.07	2301	2300	Tricosane	C23H48
2291	62.87	2.03	0.06	2501	2500	Pentacosane	C25H52
2326	65.40	2.05	0.06	2601	2600	Hexacosane	C26H54
2357	67.80	2.07	0.04	2702	2700	Heptacosane	C27H56
2407	72.33	2.13	0.02	2902	2900	Nonacosane	C29H60

<b>Hidrocarbonetos Saturados</b>				<b>4.21</b>				<b>33 compostos</b>	
2	5.13	1.74	0.04	847	849	4-methyl-pyridine	C6H7N		
22	6.07	2.06	0.15	876	869	3-methyl-pyridine	C6H7N		
130	8.87	2.27	0.06	964	964	3-Ethylpyridine	C7H9N		
208	10.33	2.89	0.04	1008	1009	2,3,6-Trimethylpyridine	C8H11N		
219	10.73	2.57	0.13	1018	1019	5-Ethyl-2-methylpyridine	C8H11N		
246	11.27	2.65	0.05	1031	n.f.	Pyridine, 3-ethyl-4-methyl-	C8H11N		
319	12.47	2.83	0.03	1061	n.f.	Pyridine, 2,3,6-trimethyl-	C8H11N		
466	14.33	4.92	0.10	1108	1101	3-Butylpyridine	C9H13N		
496	14.87	3.11	0.02	1119	n.f.	Pyridine, 3-ethyl-4-methyl-	C8H11N		
590	16.20	4.17	0.47	1150	n.f.	Pyridine, derivative	C6H7N		
1372	25.80	5.25	0.04	1371	n.f.	Pyridine, derivative	C6H7N		
964	20.87	5.41	0.10	1257	1268	Picolinamide	C6H6N2O		
210	10.33	3.66	0.66	1008	n.f.	2-Aminopyridine	C5H6N2		
350	13.00	3.77	0.08	1075	1074	2-Pyridinamine, 6-methyl-	C6H8N2		
371	13.27	4.03	0.04	1082	n.f.	2(1H)-Pyridinone, 6-hydroxy-	C5H5NO2		
463	14.33	3.81	1.58	1107	1095	2(1H)-Pyridinone	C5H5NO		
469	14.47	3.26	0.01	1110	n.f.	Pyridinone derivative	C5H5NO		
622	16.60	3.15	0.08	1159	n.f.	Quinoline	C9H7N		
828	19.27	3.22	0.20	1219	n.f.	8-Hydroxyquinoline	C9H7NO		
987	21.27	3.17	0.04	1265	1261	Isoquinoline	C9H7N		
1010	21.53	3.29	0.11	1271	n.f.	Quinoline derivative	C9H7N		
1101	22.73	4.63	0.08	1299	n.f.	Quinoline derivative	C9H7N		
1156	23.40	3.28	0.09	1314	n.f.	Hydroxyquinoline derivative	C9H7NO		
1181	23.67	3.24	0.06	1320	n.f.	Hydroxyquinoline derivative	C9H7NO		
1384	26.07	3.28	0.03	1376	1383	Quinoline, 4-methyl-	C10H9N		
109	8.33	3.16	0.25	947	n.f.	Butanamide	C4H9NO		
553	15.67	6.09	1.42	1139	n.f.	Succinimide	C4H5NO2		
2056	48.07	3.41	0.10	1977	n.f.	Hexanamide	C6H13NO		
52	7.00	2.13	0.13	905	n.f.	Aniline, derivative	C7H9N		
87	7.93	2.37	0.45	934	n.f.	Aniline	C7H9N		
103	8.33	2.39	0.08	947	n.f.	Benzylamine	C7H9N		
434	13.93	4.00	0.22	1098	n.f.	1,2-Benzenediamine	C6H8N2		
547	15.67	3.65	0.08	1138	n.f.	2-Pyrimidinamine, 4,6-dimethyl-	C6H9N3		
592	16.33	2.74	0.14	1153	n.f.	Benzenamine, 3-methyl-	C7H9N		
331	12.60	3.96	0.09	1065	n.f.	1H-Imidazole, 1-methyl-	C4H6N2		

1091	22.60	5.00	4.72	1296	1296	Indole	C8H7N
1425	26.60	4.81	1.51	1389	1389	1H-Indole, 3-methyl-	C9H9N
1658	30.47	4.72	0.27	1483	n.f.	1H-Indole, 7-methyl-	C9H9N
171	9.67	3.22	0.21	989	987.9	Benzonitrile	C7H5N
314	12.33	6.49	0.16	1059	n.f.	Pentanedinitrile	C5H6N2
562	15.80	4.50	1.14	1141	1141.3	Benzyl nitrile	C8H7N
909	20.20	4.89	3.53	1241	1242.6	Benzenepropanenitrile	C9H9N
1245	24.33	4.64	0.11	1336	1336	Benzenebutanenitrile	C10H11N
2022	45.67	2.78	0.50	1901	n.f.	Hexadecanenitrile	C16H31N
667	17.13	4.66	0.10	1171	n.f.	Piperidine, 3,5-dimethyl-	C7H15N
65	7.27	2.32	0.58	914	914	Pyrazine, 2,5-dimethyl-	C6H8N2
75	7.53	2.32	0.05	922	922	Pyrazine, 2,3-dimethyl-	C6H8N2
188	10.07	2.65	0.33	1001	1001	Pyrazine, 2-ethyl-5-methyl-	C7H10N2
198	10.20	2.71	0.32	1004	1004	Pyrazine, trimethyl-	C7H10N2
393	13.53	2.93	0.08	1088	1089	2,3-Dimethyl-5-ethylpyrazine	C8H12N2
599	16.33	3.76	0.05	1153	n.f.	Pyrazine, trimethyl-	C7H10N2
837	19.40	3.72	0.05	1223	n.f.	1H-Pyrazole, 1,3,5-trimethyl-	C6H10N2
8	5.40	1.95	0.05	855	856	1H-Pyrrole, 2-methyl-	C5H7N
364	13.13	5.12	0.28	1079	1078	2-Pyrrolidinone	C4H7NO
413	13.67	5.56	0.86	1092	n.f.	2,5-Pyrrolidinedione, 1-methyl-	C5H7NO2
541	15.53	5.02	0.10	1135	n.f.	2,5-Pyrrolidinedione, 1-ethyl-	C6H9NO2

**Compostos nitrogenados 22.21**

n.f. = não encontrado  
(<http://webbook.nist.gov/chemistry/>)

(\*) LPTRI de acordo com NISTChemistry biblioteca virtual

**56 compostos**

## **7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**





## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Goldemberg, J.; Biomassa e Energia. *Quim. Nova*, **2009**, 32, 582-587.
2. Statistical Review of World Energy - 2016, disponível em <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html> (acesso em 06/08/2017).
3. Agência Internacional de Energia (AIE). Disponível em [www.iea.org](http://www.iea.org). (acesso em: 06/08/2017).
4. Acikgoz, C.; Kochar, O. M.; Characterization of slow pyrolysis oil obtained from linseed (*Linum usitatissimum* L.). *J. Anal. Appl. Pyr.* **2009**, 85, 151-154.
5. Trugo, C. L.; Moreira, R. F. A.; Maria, C. A. B.; Componentes voláteis do café torrado. Parte II. Compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos. *Quim. Nova*, **2000**, 23(2), 225-229.
6. Schutz, F.; Massuquetti, A.; Alves, T. W.; Demanda e oferta energética: uma perspectiva mundial e nacional para o etanol. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental – REGET*, **2013**, 16(16), 3167 – 3186.
7. McKendry, P.: Energy production from biomass (Part 1): Overview of biomass. *Bioresour. Technol.* **2001**, 83, 37-46.
8. Bridgwater, A.V., Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. *J Anal Appl Pyrol*, **1999**, 51, 3–22.
9. S. Czernik and A. V. Bridgwater. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oils. *Energy & Fuels*, **2004**, 18, 590-598.
10. Cardoso, A.L.; Pirólise lenta de serragem de eucalipto para obtenção de bio-óleo e carvão (Dissertação de Mestrado); Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, Santa Maria, RS, **2004**.
11. Georges, F.; Caracterização da palha da cana-de-açúcar do Rio Grande do Sul e de seus produtos de pirólise (Dissertação de Mestrado); Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS, **2011**.
12. Onorevoli, B.; Estudo do *Crambe Abyssinica* como fonte de matérias primas oleaginosas: óleo vegetal, biodiesel e bio-óleo (Dissertação de mestrado); Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, **2012**.
13. Alcalá, A.; Bridgwater, A. V.; Upgrading fast pyrolysis liquids: Blends of biodiesel and pyrolysis oil. *Fuel*, **2013**, 109, 417–426
14. Esquivel, P.; Jiménez, V. M.; Functional properties of coffee and coffee byproducts. *Food Research International*. **2012**, 46, 488–495.
15. Hein, L.; Gatzweiler, F. The economic value of coffee (*Coffea arabica*) genetic resources, *Ecological Economics*, **2006**, 60, 176-185.

16. Lashermes, P., Andrade, A. C., & Etienne, H.; Genomics of coffee, one of the world's largest traded commodities. In P. H. Moore, & R. Ming (Eds.), *Genomics of tropical crop plants*, **2008**, 56, 203–225.
17. Al-Hamamre, Z.; Foerster, S.; Hartmann, F.; Kröger, M.; Kaltschmitt, M.; Oil extracted from spent coffee grounds as a renewable source for fatty acid methyl ester manufacturing, *Fuel*, **2012**, 96, 70–76
18. Embrapa – Sistema de produção do algodão, disponível em <https://www.spo.cnptia.embrapa.br/temas-publicados> (acesso em 16/12/2017)
19. Campestre, Disponível em: <http://www.campestre.com.br/oleos-vegetais/oleo-de-algodao/> (acesso em 02/07/2016)
20. Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços (MDIC) disponível em: <http://www.mdic.gov.br/> (acesso em 22/02/2018)
21. Sua Pesquisa.com, disponível em: [http://www.suapesquisa.com/historiadobrasil/ciclo\\_algodao.htm](http://www.suapesquisa.com/historiadobrasil/ciclo_algodao.htm). (acesso em 25/06/ 2017)
22. C. Risco, C. Holmberg and A. Kutches, Effect of graded concentration of gossipol on calf performance: toxicological and pathological considerations. *Journal Dairy Science*, **1992**, 10 (75), 2787-2798.
23. J. L. Molleta, Utilização da soja em grão e do caroço de algodão na terminação de bovinos de corte em confinamento. Porto Alegre, RS. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Zootecnia, **1999**.
24. Goldemberg, José; Lucon, Oswaldo. *Energia, meio ambiente & desenvolvimento*. São Paulo: Editora da USP, **2008**.
25. Hinrichs, R. A.; Kleinbach, M. *Energia e meio ambiente*. Tradução técnica de Flávio Maron Vichi, Leonardo Freire de Mello. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, **2003**.
26. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/10584/3580498/02+-+Resenha+Energ%C3%A9tica+Brasileira+2017+-+ano+ref.+2016+%28PDF%29/13d8d958-de50-4691-96e3-3ccf53f8e1e4?version=1.0> (acesso em 22/01/2018).
27. Revista cultura. Disponível em: <https://revistaculturacidadania.blogspot.com.br/2016/05/artigos-matriz-energetica.html> (acesso em 22/01/2018)
28. Revista Exame. Disponível em: <https://exame.abril.com.br/economia/demanda-energetica-mundial-crescera-menos-ate-2040> (acesso em 22/01/2018)
29. Reis, L. B. *Energia, recursos naturais e a prática do desenvolvimento sustentável*. 2ed. rev. e atual. Barueri: Manole, **2012**
30. Acioli, José de Lima. *Fontes de energia*. Brasília: Editora UnB, **1994**

31. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA. Evolução da Produtividade e da produção de cana-de-açúcar no. Disponível em <http://www.agricultura.gov.br/> (acesso em 30/01/2018).
32. U.S. Energy Information Administration. EIA. What is energy? Explained: forms of energy. 2012a. Disponível em [http://www.eia.gov/energyexplained/index.cfm?page=about\\_forms\\_of\\_energy](http://www.eia.gov/energyexplained/index.cfm?page=about_forms_of_energy) (acesso em 10/10/2017).
33. C. Ortez, Barbosa, L. A. Biomassa no Brasil e no mundo. *Biomassa para energia*. Campinas, SP: Editora da Unicamp, **2008**. cap. 1, p. 15-30.
34. Huber, G.H., Iborra, S., Corma A.; Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4044.
35. Akhtar, J., Amin, N.A.S.; A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass, *Renew. Sust. Energy Rev.* **2011**, 15, 1615
36. Kamm, B.; Kamm, M.; Gruber, P.R. Biorefineries Systems - An Overview. *Industrial Processes and Products* **2006**, 1, 30-40.
37. Bridgwater, A.V.; Renewable Fuels and Chemicals by Thermal Processing of Biomass. *Chemical Engineering Journal*, **2003**, 91, 87-1020.
38. Demirbas, A.; Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals. *Energy Conversion Management*, **2001**, 42, 1357-1378,.
39. Kim, K. H.. Comparison of physicochemical features of biooils and biochars produced from various woody biomasses by fast pyrolysis. *Renewable Energy*, Oxford, **2013**, 50, 188-195.
40. Park, Y. K. Effects of operation conditions on pyrolysis characteristics of agricultural residues. *Renewable Energy*, **2012**, 42, 125-130.
41. Bridgwater, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, **2012**, 38, 68-94.
42. Goldemberg, J.; Biomassa e Energia. *Quim. Nova*, **2009**, 32, 582-587.
43. Gross, R.; Leach, M.; Bauen, A.; Progress in Renewable Energy. *Environment International*. **2003**, 9, 105-122.
44. Jenkins, B.M.; Baxter, L.L.; Miles Jr.T.R. Miles, T.R.; Combustion Properties of Biomass. *Fuel Process Technology*, **1998**, 54, 17-46.
45. Huber, G.W.; Corma, A.; Synergies Between Bio and Oil Refineries for the Production of Fuels from Biomass. *Angewandte Chemie International Edition*, **2007**, 46, 7184-7201.
46. Santos, F.A.; Queiróz, J.H.; De; Colodette, J.L.; Fernandes, S.A.; Guimarães, V.M.; Resende, S.T.; Potencial da Palha de Cana-de-Açúcar para Produção de Etanol. *Química Nova*, **2012**, 35, 1004-1010.
47. Yaman, S.; Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemicals Feedstocks. *Energy Conversion and Management*, **2004**, 45, 651-671.

48. Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H.; Zheng, C.; Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis. *Fuel*, **2007**, 86, 1781-1788.
49. Shurong Wang., Gongxin D., Haiping Y. , Zhongyang L. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*, **2017**, 62, 3386.
50. D. Stefanidis, Konstantinos G. Kalogiannis, Eleni F. Iliopoulou, Chrysoula M. Michailof, Petros A. Pilavachi, Angelos A. Lappas. A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin Stylianos *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2014**, 105, 143–150.
51. Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Zheng, C.; Lee, D.H.; Liang, D.T.; In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. *Energy and Fuels*, **2006**, 20, 388-393.
52. Vorwerk S, Somerville S, Somerville C. The role of plant cell wall polysaccharide composition in disease resistance. *Trends Plant Sci* **2004**, 9, 203–9.
53. Heredia A, Jimenez A, Guillen R. Composition of plant cell walls. *Zeitschrift fur Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*. **1995**, 200, 24–31.
54. Silva, R.; Haraguchi, S.K.; Muniz, E.C.; Rubira, A.F.; Aplicações de Fibras Lignocelulósicas na Química de Polímeros e em Compósitos. *Química Nova*, **2009**, 32(a), 661-671.
55. Silva I.C.C.; Uso de Processos Combinados para Aumentar o Rendimento da extração e a Qualidade do Óleo de Macaúba. (Dissertação de mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ, RJ), **2009 (b)**
56. Mohan, D.; Pittman, C.U.; Steele, P.H.; Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review, *Energy Fuels*, **2006**, 20, 848-889.
57. Oasmaa, A., Czernik, S.; Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils: State of the art of the end users. *Energy & Fuels*, **1999**, 13, 914-921.
58. Lemos, J.L.S.; Estudo da Produção de Xilanases por *Aspergillus awamori* em Bagaço de Cana. (Tese de doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ, RJ), **2001**.
59. Fengel, D.; Wegener, G.; Wood and cellulosic chemistry. New York, **1991**, 189-200.
60. Peng, Y.; Wu, S.; Fast Pyrolysis Characteristics of Sugarcane Bagasse Hemicelluloses. *Cellulose Chemistry and Technology*, **2011**, 45, 606-612.
61. Ferreira, V.F.; Rocha, D.R.; Silva, F.C.;. Potencialidades e Oportunidades na Química da Sacarose e Outros Açúcares. *Química Nova*, **2009**, 32, 623-638.
62. Kootstra, A.M.J.; Beertink, H.H.; Scott .E.L.; Sanders, J.P.M.; Optimization of the Dilute Maleic Acid Pretreatment of Wheat Straw. *Biotechnology for Biofuels*, **2009**, 2, 1-14.
63. Di Blasi, C.D.; Modeling Chemical and Physical Process of Wood and Biomass Pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, **2008**, 34, 47-90.

- 64.Lima, A.O.S.; Rodrigues, A.L.; Sacarificação de Resíduos Celulósicos com Bactérias Recombinantemente como Estratégia para Redução do Efeito Estufa, *Revista de ciências ambientais*, **2007**, 1, 5-18.
- 65.Di Blasi, C.D.; Lanzetta, M.; Intrinsic Kinetics of Isothermal Xylan Degradation Inert Atmosphere. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **1997**, 40, 287-303.
- 66.Saliba, E.O.S.; Rodriguez, N.M.; Morais, S.A.L.; Piló-Veloso, D.; Ligninas- Métodos de Obtenção e Caracterização Química. *Ciência Rural*, **2001**, 31, 917-928.
- 67.Pereira Jr.N.; Couto, M.A.P.G.; Santa Anna, L.M.M.; Biomass of Lignocellulosic Composition for Fuel Ethanol Production and the Context of Biorefinery. In Series on Biotechnology. *Amiga Digital UFRJ*, **2008**, 2, 45.
- 68.Argyropoulos, D.S.; Menachem, S.B.; Lignin. In Advances in Biochemical Engineering Biotechnology. *Springer Verlag*, **1997**, 57,127-158.
- 69.Rocha, J.D.; Mesa Pérez, J.M.; Cortez, L.A.B.; Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa. Curso “Energia na Indústria de Açúcar e Álcool” UNIFEI, Itajubá. **2004**.
- 70.C. M. Estopiñán Valorisation of agricultural residues (Tese de doutorado), Universidade Politécnica de Valencia, **2016**.
- 71.Ministério Agricultura. Disponível em <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cafe/saiba-mais> (acesso em 04 de novembro de 2016).
- 72.Farah, A.; Donangelo, C. M.; Phenolic compounds in coffee. *Braz. J. Plant Physiol.*, **2006**, 18(1), 23-36.
- 73.Bedmuthaa, R.; Bookera, C.J.; Ferrantea, L.; Briensa, C.; Berrutia, F.; Yeunga, K. K. C; b,c, Ian Scott, Kenneth Connd Insecticidal and bactericidal characteristics of the bio-oil from the fast pyrolysis of coffee grounds. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2011**, 90, 224–231.
- 74.Mussatto, S. I.; Carneiro, L. M.; Silva, J. P. A.; Roberto, I. C.; Teixeira, J. A.; A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds. *Carbohydrate Polymers*, **2011**, 83, 368–374.
- 75.Gielissen, R., & Graafland, J.; Concepts of price fairness: Empirical research into the Dutch coffee market. *Business Ethics: A European Review*, **2009**, 18, 165–178.
- 76.Bertrand, B., Guyot, B., Anthony, F., & Lashermes, P. Impact of the *Coffea canephora* gene introgression on beverage quality of *C. arabica*. *Theoretical and Applied Genetics*, **2003**, 107, 387–394.
- 77.Cabral, M. S.; Moris, V. A. da S. Reaproveitamento da borra de café como medida de minimização da geração de resíduos. XXX Encontro Nacional de Engenharia de Produção Maturidade e desafios da Engenharia de Produção: competitividade das empresas,

- condições de trabalho, meio ambiente. Universidade Federal de São Carlos São Carlos, SP, Brasil, 12 a15 de outubro de **2010**.
- 78.Pavlovic, M. D.; Buntic, A. V.; Siler-Marinkovic, S. S.; Brankovic, S.I., Ethanol Influenced Fast Microwave-Assisted Extraction for Natural Antioxidants Obtaining from Spent Filter Coffee, *Sep. Purif. Technol*, **2013**, 118, 503–51.
- 79.Zuorro, A.; Lavecchia, R.; Spent coffee grounds as a valuable source of phenolic compounds and bioenergy. *Journal of Cleaner Production*, **2014**, 34, 49-56.
- 80.Mussatto, S. I.; Machado, E. M. S.; Martins, S.; Teixeira, J. A.; Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. *Food Biopr Technol*, **2011**, 4, 661-672.
81. Oliveira, G. F. Produção de carvão ativado a partir do pecíolo do babaçu. (Dissertação de Mestrado) Universidade Federal da Grande Dourados. Dourados – MS, **2016**.
- 82.Kwon, E. E.; Yi, H.; Jeon, Y. J.; Sequential co-production of biodiesel and bioethanol with spent coffee grounds. *Bioresource Technology*, **2013**, 136, 475–480.
- 83.Bok, J.P.; Choi, H. S.; Choi, Y. S.; Park, H. C.; Kim, S. J.; Fast pyrolysis of coffee grounds: Characteristics of product yields and biocrude oil quality. *Energy*, **2012**, 47, 17-24.
- 84.Vieira, H. M. Estudo teórico e experimental de coletor adsorptivo. (Dissertação de Mestrado) Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa-PB, **2009**.
- 85.Gregg, S.J., Sing, K.S.W.; Adsorption, surface area and porosity, London, New York: Academic Press, **1982**.
- 86.Moraes, S.V.M., Moro, C.C., Costa, T.M.H., Gallas, M.R, Benvenuti, E.; Effects of the high pressure on the morphology of sílica-based hybrid xerogels, *High.Pressure Res.* **2006**, 26 (1), 11.
- 87.Guan-Sajonz, H., Guiochon, G., Davis, E., Gulakowski, K., Smith, D.W. Study of the physico-chemical properties of some packing materials III. Pore size and surface area distribution. *Journal of Chromatography A*, **1997**, 773, 33–51.
- 88.Diniz, J.; Conversãotérmica de casca de arroz à baixa temperatura: produção de bio-óleo e resíduossilíco-carbonoso adsorvente. (Tese de Doutorado) Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, Santa Maria – RS, **2005**.
- 89.Tao Kan, Vladimir Strezov, Tim J. Evans Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2016**, 57, 1126–1140.
- 90.Laird, D.A.; Brown, R.C.; Amonette, J.E.; Lehmann, J.; Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and bio-char, *Biofuels Bioproducts and Biorefining*, **2009**, 3, 547-562.
- 91.García-Pèrez, M.; Chaala, A.; Roy, C.; Vacuum Pyrolysis of Sugarcane Bagasse, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2002**, 65, 111-136.

92. Jamradloedluk, J., Lertsatitthanakorn, C.; Characterization and Utilization of Char Derived from Fast Pyrolysis of Plastic Wastes, *Procedia Engineering* **2014**, 69, 1437.
93. Hassen-Trabelsi, A.B., Kraiem, T., Naoui, S., Belayouni, H.; Pyrolysis of waste animal fats in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char, *Waste Manage.* **2014**, 34, 210.
94. Strezov, V., Popovic, E., Filkoski, R.V., Shah, P., Evans, T.; Assessment of the Thermal Processing Behavior of Tobacco Waste. *Energ. Fuel* **2012**, 26, 5930.
95. McGrath, T. E., Brown, A. P., Meruva, N. K., Chan, W. G.; Phenolic compound formation from the low temperature pyrolysis of tobacco, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2009**, 84, 170.
96. Casal, S.; Oliveira, M. B. P. P.; Alves, M. R. A.; Ferreira, M.A.; Discriminate Analysis of Roasted Coffee Varieties for Trigonelline, Nicotinic Acid, and Caffeine Content. *J. Agric. Food Chem.*, **2000**, 48, 3420-3424
97. Goyal, H.B.; Seal, D.; Saxena, R.C.; Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renew. Sustain. Ener. Rev.* **2008**, 12, 504-517.
98. Qiang, L., Wen-Zhi, L., Xi-Feng, Z.; Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils; *Energ. Convers. Manage.* **2009**, 50, 1376
99. R. Calabria, F. Chiariello and P. Massoli, Combustion Fundamentals of Pyrolysis Oils Based Fuels, *Experimental Thermal and Fluid Science*, **2007**, 31(5), 413-420.
100. Yin, R.; Liu, R.; Mei, Y.; Fei, W.; Sun, X.; Characterization of Bio-Oil and Bio-Char Obtained From Sweet Sorghum Bagasse Fast Pyrolysis With Fractional Condensers, *Fuel*, **2013**, 112, 96-104.
101. Bassilakis, R.; Carangelo, R.M.; Wojtowicz, M.A.; TG-FTIR Analysis of Biomass Pyrolysis. *Fuel*, **2001**, 80, 1765-1786.
102. Greenhalf, C.E.; Nowakowski, D.J.; Harms, A.B.; Titiloye, J.O.; Bridgwater, A.V.; Sequential Pyrolysis of Willow SRC at Low and High Heating Rates-Implications for Selective Pyrolysis. *Fuel*, **2012**, 93, 692-702.
103. Evans, R.J.; Milne, T.A.; Molecular Characterization of the Pyrolysis of Biomass. 1. Fundamentals. *Energy Fuel*. **1987**, 1, 123-137.
104. G. S., Combustion experiences of flash pyrolysis fuel in intermediate size boilers in Developments in thermo-chemical biomass conversion. *Blackie Academic & Professional*, London, UK **1997**, 481-488.
105. Diebold, J.P.; Czernik, S.; Additives To Lower and Stabilize the Viscosity of Pyrolysis Oils during Storage. *Energy Fuels*, **1997**, 11, 1081-1091.
106. Mullen, C.A.; Boateng, A.A.; Chemical Composition of Bio-Oils Produced by Fast Pyrolysis of Two Energy Crops. *Energy Fuels*, **2008**, 22, 2104-2109.
107. Mullen, C.A.; Boateng, A.A.; Mihalcik, D.J.; Goldberg, N.M.; Catalytic Fast Pyrolysis of White Oak Wood in a Bubbling Fluidized Bed. *Energy Fuels*, **2011**, 25, 5444-5451.

108. W. Solantausta Y, Pyrolysis oil as fuel in a diesel powerplant. *Bioresour Technol*, **1993**, 46, 177–188.
109. Chiamonti D., Bonini M., Fratini E., Tondi G., Gartner K., Bridgwater A. V., Grimm H. P., Soldaini I., Webster A. and Baglioni P. Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines - Part 2: tests in diesel engines. *Biomass Bioenergy*, **2003**, 25(50), 101–111.
110. B. P. J. Crayford. Comparison of gas-oil and bio-oil spray performance for use in a gas turbine. *Proceeding soft the ASME Turbo Expo*, **2010**, 1, 659–667.
111. H. U. K. H. Strenziok R, Combustion of Bio-oil in a gas turbine in Progress in thermo chemical biomass conversion. *Oxford*, **2001**, 1452–1458.
112. C. S. Oasmaa A, Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils – State of the art for the end user. *Energy Fuels*, **1999**, 13, 914–921.
113. B. M., An overview of the properties and applications of biomass pyrolysis oils. *Energy Source Part A*, **2011**, 33, 674–689.
114. L. R. Y. R. M. Y. Zhang L, Upgrading of bio-oil from biomass fast pyrolysis in China: a review. *Renew Sustain Energy Rev*, **2013**, 24, 66–72.
115. Mortensen PM, Grunwaldt JD, Jensen PA, Knudsen KG and J. AD., A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels., *Appl Catal A*, **2011**, 407, 1-19.
116. Bi PY, Wang JC, Zhang YJ, Jiang PW, Wu XP, Liu JX, From lign into cycloparaffins and aromatics: directional synthesis of jet and diesel fuel range bio fuel using biomass., *Bioresour Technol*, **2015**, 183, 10–7.
117. E. DC., Historical developments in hydroprocessing bio-oils., *Energy Fuels*, **2007**, 21, 1792–1815.
118. Zhang S, Yan Y, Li T and R. Z., Lumping kinetic model for hydrotreating of bio oil from the fast pyrolysis of biomass. *Energy Source Part A*, **2009**, 31, 639–645.
119. Butler E, Devlin G, Meier D and M. D. K., A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading. *Renew Sustain Energy*, **2011**, 15, 4171–4186.
120. Xiu SN and S. A., Bio-oil production and upgrading research: a review. *Renew Sustain Energy*, **2012**, 16, 4406-4414.
121. Gómez, E.O.; Pérez, J.M.M.; Pérez, L.E.B.; Pirólise Rápida de Materiais Lignocelulósicos para a Obtenção de Bio-óleo. *Biomassa para Energia*. Unicamp, **2008**, pag 84.
122. Lu, Q.; Zhang, Z.; Yang, X.; Dong, C.; Zhu, X.; Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass Impregnated With K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> to Produce Phenolic Compounds: Analytical Py-CG/MS Study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2013**, 104, 139-145.



- 123.Machado, M.A.; Produção e Tratamento Catalítico de Bio-Óleo Produzido a Partir da Pirólise do Bagaço de Cana-de-açúcar. (Dissertação de mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ,RJ), **2013**
- 124.Esin Apaydin-Varol, Bas, ak Burcu Uzun, Eylem Önal , Ays, e E. Pütün. Synthetic fuel production from cottonseed: Fast pyrolysis and a TGA/FT-IR/MS study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2014**, 105, 83–90.
- 125.Hossain, M. K. et al. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management*, **2011**, 92 (1), 223-228.
- 126.J. G. J. R. M. Lehmann, Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems – a review. *Mitig. Adapt. Strat. Glob. Change*, **2006**, 11, 403–427.
- 127.Lehmann, J. Biochar effects on soil biota: a review. *Soil Biology and Biochemistry*, **2011**, 43 (9), 1812-1836.
- 128.Chen, W. et al. Activated carbon powders from wool fibers. *Powder Technology*, **2013**, 234, 76-83.
- 129.Treviño-Cordero, H. Synthesis and adsorption properties of activated carbons from biomass of *Prunus domestica* and *Jacaranda mimosifolia* for the removal of heavy metals and dyes from water. *Industrial Crops and Products*, **2013**, 42, 315-323.
- 130.Kılıc, M., Putun, A. E., Uzun, B.B., Putun, E.; Converting of oil shale and biomass into liquid hydrocarbons via pyrolysis, *Energ. Convers. Manage.* **2014**, 78, 461.
- 131.Oleszczuk, P. Activated carbon and biochar amendments decrease pore-water concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge. *Bioresource Technology*, **2012**, 111, 84-91.
- 132.Zhang, Z. Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. *Industrial Crops and Products*, **2013**, 42, 41-49.
- 133.Zheng, W. Sorption properties of green waste biochar for two triazine pesticides. *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 181 (1/3), 121-6.
134. J. J. S. Lehmann, Biochar for Environmental Management, London, UK: Science and Technology, **2009**.
- 135.Enders, A. Hanley K., Whitman T., Joseph S. Lehmann J., Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance, *Bioresour Technol.* **2012**, 114, 644-553.
136. B. Liang, J. Lehmann, D. Solomon, J. Kinyangi, J. Grossman, B. O'Neill, J. O. Skjemstad, J. Thies, F. J. Luizao, J. Petersen, and E. G. Neves, Black carbon increases cation exchange capacity in soils, *Soil Sci Soc Am J*, **2006**, 70, 1719–1730.
- 137.Ahmad M, Rajapaksha AU, Lim J.E, Zhang M, Bolan N, Mohan D, Vithanage M, Lee S, Ok YS., Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*, **2014**, 99, 19-33.

138. Demirbas, A., Determination of calorific values of bio-chars and pyro-oils from pyrolysis of beech trunk barks. *J Anal Appl Pyrol*, **2004**, 72, 215-219.
139. D. Özc, M. Karaosmanoglu, Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake. *Renewable Energy*, **2004**, 29, 779–787.
140. Manoj G. Tripathi, Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2016**, 55, 467–481.
141. A. V. Bridgwater, Biomass Fast Pyrolysis. *Thermal Science*, **2004**, 8(2), 21-49.
142. Lorenzo, N. F.; Fuente, E.; Ruiz, I. S.; Ruiz, B. KOH activated carbon from conventional and microwave heating system of a macroalgae waste from the Agar–Agar industry. *Fuel Processing Technology*, **2014**, 121, 25-31.
143. Doke, K. M.; Chavan, A.; Nalawade, R.; Khan, E. M. Kinetics and Equilibrium Isotherm for adsorption of Basic Blue 9 Dye onto Activated Charcoal prepared from Bhagar Seed Husk. *Journal of Materials and Environmental Science*, **2013**, 4, 374-383.
144. Yu-Bin, T.; Qiang, L.; Fang-Yan, C. Preparation and characterization of activated carbon from waste ramulus mori. *Chemical Engineering Journal*, **2012**, 203, 19-24.
145. Açıkyıldız, M.; Gürses, A.; Karaca, S. Preparation and characterization of activated carbon from plant wastes with chemical activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2014**, 198, 45-49.
146. González, P. G.; Cuervo, Y. B. P. Adsorption of Cd(II), Hg(II) and Zn(II) from aqueous solution using mesoporous activated carbon produced from *Bambusa vulgaris striata*. *Chemical Engineering Research and Design*. **2014**, 92, 2715-2724.
147. Bhatnagar, A. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*, **2013**, 219, 499-511.
148. Adinaveen, T. Studies on structural, morphological, electrical and electrochemical properties of activated carbon prepared from sugarcane bagasse. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2013**, 19(5), 1470-1476.
149. Zhang, X. Surface properties of activated carbon from different raw materials. *International Journal of Mining Science and Technology*, **2012**, 22(4), 483-486.
150. Guillarduci, V. V. S.; Mesquita, J. P.; Martelli, P. B.; Gorgulho, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química Nova*, **2006**, 29, 1226- 1232.
151. Schneider, E. L. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. (Dissertação de Mestrado), Universidade Estadual Do Oeste Do Paraná – UNIOESTE, Toledo – PR, **2008**.
152. Silva, J. Estudo da eficiência e aplicabilidade de carvão ativado resultante de pirólise de casca de arroz em barreiras reativas na remoção de contaminantes em solo. (Tese de doutorado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRS, Porto Alegre – RS, **2009**.

153. Claudino, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis – SC, **2003**.
154. Angin, D.; Köse, T. E.; Selengil, U. Production and characterization of activated carbon prepared from safflower seed cake Biochar and its ability to absorb reactive dyestuff. *Applied Surface Science*, **2013**, 280, 705–710.
155. Cruz-Junior, O. F. Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da região Amazônica. (Dissertação de Mestrado) Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba – PR, **2010**.
156. Fernandes, J. S. Catalisadores de paládio suportado em carvão ativado para produção de biocombustíveis. (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa – PB, **2011**.
157. Pereira, E. I. Produção de carvão ativado a partir de diferentes precursores utilizando  $\text{FeCl}_3$  como agente ativante. (Dissertação de Mestrado) – Universidade Federal de Lavras -UFLA Lavras – MG, **2010**.
158. Ramos, P. H.; Guerreiro, M. C.; Resende, E. D.; Gonçalves, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (pva) do café. *Química Nova*, **2009**, 32, 1139-1143.
159. Kamishita, M.; Mahajan, O.P.; and Walker, P.L., Jr. Effect of Carbon Deposition on the Porosity and Reactivity of a Lignite Char. *Fuel* **1977**, 56, 444-50.
160. P. A. Webb, C. Orr, R. W. Camp, J. P. Olivier, Y. S. Yunes, Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics, Norcross, **1997**.
161. Song, M. The comparison of two activation techniques to prepare activated carbon from corn cob. *Biomass and Bioenergy*, **2013**, 48(800), 250-256.
162. Yang, K. Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. *Bioresource Technology*, **2010**, 101(15), 6163-6169.
163. Cyrus Arjmand, Tahereh Kaghazchi, Seyed Mahdi Latifi, Mansooreh Soleimani. Chemical Production of Activated Carbon from Nutshells and Date Stones. *Chem. Eng. Technol.* **2006**, 29 (8), 986–991.
164. Ozdemir, I.; Şahin, M.; Orhan, R.; Erdem, M. Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. *Fuel Processing Technology*, **2014**, 125, 200-206.
165. Foo, K. Y.; Hameed, B. H. Preparation of oil palm (Elaeis) empty fruit bunch activated carbon by microwave-assisted KOH activation for the adsorption of methylene blue. *Desalination*, **2011**, 275, 302-305.
166. Deng, H.; LU, J.; LI, G.; Zhang, G.; Wang, X. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 172, 326–334.

167. Gurten, I. I.; Ozmak, M.; Yagmur, E.; Aktas, Z. Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea using  $K_2CO_3$ . *Biomass and Bioenergy*, **2012**, 37, 73-81.
168. Haimour, N. M.; Emeish, S. Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid. *Waste Management*, **2006**, 26, 651–660.
169. Açıkyıldız, M.; Gürses, A.; Karaca, S. Preparation and characterization of activated carbon from plant wastes with chemical activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2014**, 198, 45–49.
170. Rodríguez-Reinoso F. e Sepúlveda-Escribano A. Porous carbons in adsorption and catalysis. H.S. Nalwa (Ed.), *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, **2001**, 5, 309-355.
171. J.A. Menendez, J. Phillips, B. Xia, L.R. Radovic, On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: In the search of carbons with stable basic properties, *Langmuir*, **1996**, 12, 4404–4410.
172. J. Machnikowski, E. Lorenc-Grabowska, G. Gryglewicz. p-Chlorophenol adsorption on activated carbons with basic surface properties. *Applied Surface Science*, 2010, 256(14), 4480-4487.
173. P.C.C. Faria, J.J.M. Orfao, M.F.R. Pereira, Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries, *Water Res.*, **2004**, 38, 2043–2052.
174. S. Biniak, G. Szymanski, J. Siedlewski, A. S´wiatkoski, The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups, *Carbon*, **1997**, 35, 1799–1810.
175. F.W. Shaarani, B. Hameed, Ammonia-modified activated carbon for the adsorption of 2,4-dichlorophenol, *Chem. Eng. J.* **2001**, 169, 180–185.
176. K. Jurewicz, K. Babel, A. Ziolkowski, H. Wachowska, Ammoxidation of active carbons for improvement of supercapacitor characteristics, *Electrochim.* **2003**, 48, 1491–1498
177. Z. Merzougui, F. Addoun, Effect of oxidant treatment of date pit activated carbons application to the treatment of waters, *Desalination*, **2008**, 222, 394–403
178. R.L. Tseng Mesopore control of high surface area NaOH-activated carbon *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, 303, 494-502.
179. Tongpoothorn, W., Sriuttha, M., Homchan, P., Chanthai, S., and Ruangviriyachai, C.. Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermochemical activation and characterization of their physico-chemical properties, *Chem. Eng. Res. Des.* **2011**, 89(3), 335-340.
180. Vargas, A. M. M., Cazetta, A. L., Garcia, C. A., Moraes, J. C. G., Nogami, E. M., Lenzi, E., Costa. W. F., and Almeida, V. C. "Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (*Delonix regia*) pods," *J. Environ. Manag.* **2011** 92(1), 178-184.

181. Chen-Hao W., Wei-Chen W., Hsin-Cheng H, Bing-Yuan Y. High-capacitance KOH-activated nitrogen-containing porous carbon material from waste coffee grounds in supercapacitor. *Advanced Powder Technology*, **2016**, 27, 1387–1395.
182. Cao, Q., Xie, K. C., Lv, Y. K., and Bao, W. R. Process effects on activated carbon with large specific surface area from corn cob, *Bioresource Technol.* **2006**, 97, 110- 115.
183. P. P. L. Ferreira, R. M. Braga, N. M. A. Teodoro, V. R. M. Melo, D. M. A. Melo, M. A. F. Melo. Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  in waste water using bagasse fly ash. *Cerâmica*, **2015**, 61, 435-441.
184. M.A. Ahmad, N.A.A. Puad, O.S. Bello, Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced KOH activation, *Water Resour. Ind.* **2014**, 6, 18–35.
185. V.O. Njoku, K.Y. Foo, M. Asif, B.H. Hameed, Preparation of activated carbons from rambutan (*Nephelium lappaceum*) peel by microwave-induced KOH activation for acid yellow 17 dye adsorption, *Chem. Eng. J.* **2014**, 250, 198–204.
186. M. J. B. Evans, E. Halliop, J. A. F. MacDonald. The production of chemically-activated carbon, *Carbon*, **1999**, 37, 269–274.
187. Emine Akar, Aylin Altinişik, Yoldaş Seki. Using of activated carbon produced from spent tea leaves for the removal of malachite green from aqueous solution. *Ecological Engineering*, **2013**, 52, 19-27.
188. Hamdi M.H., Gad Ashraf A. El-Sayed. Activated carbon from agricultural by-products for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 168 (2–3, 15), 1070-1081.
189. C. Djilani, R. Zaghdoudi, A. Modarressi, M. Rogalski, F. Djazi, A. Lallam, Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste, *Chem. Eng. J.* **2012** (189-190) 203–212
190. T. Yang, A. C. Lua, Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by potassium hydroxide activation. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 63(1-3), 113-124.
191. H. Huang, J. Tang, K. Gao, R. He, H. Zhao, D. Wernerc. Characterization of KOH modified biochars from different pyrolysis temperatures and enhanced adsorption of antibiotics. *RSC Advances*, **2017**, 7, 14640.
192. K.Y. Foo, B.H. Hameed. Adsorption characteristics of industrial solid waste derived activated carbon prepared by microwave heating for methylene blue. *Fuel Processing Technology*, **2012**, 99, 103–109.
193. H. Jin, S. Capareda, Z. Chang, J. Gao, Y. Xu, J. Zhang. Biochar pyrolytically produced from municipal solid wastes for aqueous As(V) removal: Adsorption property and its improvement with KOH activation. *Bioresource Technology* **2014**, 169, 622–629.

- 194.Regmi, P., Garcia Moscoso, J.L., Kumar, S., Cao, X., Mao, J., Schafran, G., Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. *J. Environ. Manage.* **2012**, 109, 61–69.
- 195.Tsai WT, Chang CY, Wang SY, Chang CF, Chien SF, Sun HF. Cleaner production of carbon adsorbents by utilizing agricultural waste corn cob. *Resour. Conserv. Recycl.* **2001**, 32, 43-53.
- 196.K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima, A. Yasumori, Porous properties of activated carbons from waste newspaper prepared by chemical and physical activation *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 262(1), 179-193.
- 197.J. Hayashi, I. Takeda, T. Horikawa, K. Muroyama, F. N. Ani. Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with  $K_2CO_3$ , *Carbon*, **2002**, 40, 2381-2386.
- 198.Hayashi, J., Kazehaya, A., Muroyama, K., & Watkinson, A. P. Preparation of activated carbons from lignin by chemical activation. *Carbon*, **2000**, 38, 1873–1878.
- 199.Hayashi, J. I., Horikawa, T., Muroyama, K., and Gomes, V. G. Activated carbon from chickpea husk by chemical activation with  $K_2CO_3$ : Preparation and characterization, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2002**, 55, 63-68.
- 200.K.Y. Foo, B.H. Hameed, Porous structure and adsorptive properties of pineapple peel based activated carbons prepared via microwave assisted KOH and  $K_2CO_3$  activation, *Microporous Mesoporous Mater.* 2012, 148, 191–195.
- 201.K.Y. Foo, B.H. Hameed, Utilization of rice husks as a feedstock for preparation of activated carbon by microwave induced KOH and  $K_2CO_3$  activation, *Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 9814–9817.
- 202.K.Y. Foo, B.H. Hameed, Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced  $K_2CO_3$  activation, *Bioresour. Technol.* **2012**, 104, 679–686.
- 203.M.J. Ahmed, S.K. Theydan, Microwave assisted preparation of microporous activated carbon from siris seed pods for adsorption of metronidazole antibiotic, *Chem. Eng. J.*, **2013**, 214, 310–318.
- 204.Foo KY, Hameed BH. Mesoporous activated carbon from wood sawdust by  $K_2CO_3$  activation using microwave heating. *Bioresour Technol.* **2012**, 111, 425-32.
- 205.Mims C.A. e Pabst J.K., Role of surface salt complexes in alkali-catalysed carbon gasification. *Fuel*, **1983**, 62(2), 176-179.
- 206.Addoun A., Dentzer J. e Ehrburger P. Porosity of carbons obtained by chemical activation: effect of the nature of the alkaline carbonates. *Carbon*, **2002**, 40(7), 1140-1143.
- 207.Vieira, H. M. Estudo teórico e experimental de coletor adsortivo. (Dissertação de Mestrado) Universidade Federal da Paraíba - UFPB, João Pessoa –PB, **2009**.

- 208.Schettino-Junior, M. A.; Freitas, J. C. C.; Cunha, A. G.; Emmerich, F. G. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. *Química Nova*, **2007**, 30, 1663-1668.
- 209.Rocha, W. D. Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos. (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, Ouro Preto- MG **2006**.
- 210.Cooney, D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Florida: CRC Press, **1999**.
- 211.Apeel, C.; Ma, L. Q.; Rhuel, R. D. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma*, **2003**, 113, 77-93.
- 212.Toledo, B. I. et al. Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry. *Environmental Science Technology*, **2005**, 39, 6246–6250.
- 213.Albuquerque-Junior, E. C. Carvão ativado do mesocarpo do coco verde – produção, otimização e aplicação na adsorção do corante Remazol black B. (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal do Recife, UFRE, Recife – PE, **2002**.
- 214.R. F. do Nascimento, A. C. Alves de Lima, C. B. Vidal, D. Q. Melo, G. S. C. Raulino. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. *Fortaleza: Imprensa Universitária*, **2014**.
- 215.Muller, C. C. Avaliação da utilização de carvão ativado em pó na remoção de microcistina em água para abastecimento público. (Dissertação de Mestrado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre – RS, **2008**.
- 216.Weber, T. W.; Chakravorti, R. K. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE Journal*, **1974**, 20, 228, 1974.
- 217.Namasavayam, C.; Sangeetha, D. Application of coconut coir pith for the removal of sulfate and other anions from water. *Desalination*, **2008**, 219, 1.
218. Rao, M. B.; Jenkins, R. G.; Steele, W. A. Potential functions for diffusive motion in carbon molecular sieves, *Langmuir*, **1985**, 1, 137.
- 219.Moreira, S. de A. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo. (Dissertação de Mestrado em Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, **2008**.
- 220.Nunes, D. L. Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanus sativus L.* e utilização para clarificação de soluções. (Dissertação de Mestrado) Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte – MG, **2009**.
- 221.Kinniburgh, D. G. General Purpose Adsorption Isotherms. *Environmental Science and Technology*, **1986**, 20(9), 895-904.

- 222.Lima, A. C. A. Modified coconut shell fibers: A green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, **2012**, 185-186, 274-284.
- 223.Melo, D. Q. Adsorption Equilibria of Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, and Cd<sup>2+</sup> on EDTA-Functionalized Silica Spheres. *Journal of Chemical Engineering Data*, **2013**, 58(3), 798-806.
- 224.Sousa Neto, V. O. Equilibrium and Kinetic Studies in Adsorption of Toxic Metal Ions for Wastewater Treatment. In: Naushad, M; Alothman, Z. A. *A Book on Ion Exchange, Adsorption and Solvent Extraction*, New York, **2013**, 1, 145-182.
- 225.Raulino, G. S. C. Sistema piloto de adsorção de íons de metais em coluna (leito fixo) utilizando como adsorvente o pó da casca de coco verde. (Dissertação de Mestrado) Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE, **2011**.
- 226.Rangabhashiyam, N. Anu, M.S. Giri Nandagopal, N. Selvaraju Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural by-products. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2, **2014**, 398–414.
227. Xu, J.; Chen, L.; Qu, H.; Jiao, Y.; Xie, J. Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *Applied Surface Science*, **2014**, 320, 674-680.
- 228.Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W.; Llewellyn, P.; Maurin, G. Adsorption by Powders and Porous Solids Principles. *Methodology and Applications*. **2014**, 2, 611.
- 229.Bouchelta, C.; Medjram, M. S.; Bertrand, O.; Bellat, J-P. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2008**, 82, 70–77.
- 230.Vidal, C. B. BTEX removal from aqueous solutions by HDTMA-modified Y zeolite. *Journal of Environmental Management*, **2012**, 112, 178-185.
- 231.Brunauer, S., Emmet, P.H., Teller, E.; Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
232. Barret, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P.; The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isothermas, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373.
- 233.Cohan, L. H.; Hysteresis and the vapor pressure of concave surfaces, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60 (2), 443
- 234.Seaton, N.A, Walton, J., Quirke, N.; A new analysis method for the determination of the pore-size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements, *Carbon*, **1989**, 27, 853.
- 235.Nunes, C.; Guerreiro, M. C. Estimation of surface area and pore volume of activated carbons by methylene blue and iodine numbers. *Química Nova*, **2011**, 34, 472-476.
236. A. L. Cazetta, A.M.M. Vargas, E. M. Nogami, M.H. Kunita, M.R. Guilherme, A. C. Martins, T. L. Silva, J. C.G. Moraes, V. C. Almeida. NaOH-activated carbon of high surface area



- produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 174, 117–125.
- 237.Y. Zhou, L. Zhang, Z. Cheng. Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review. *Journal of Molecular Liquids*, **2015**, 212, 739–762.
- 238.Colour Index. The Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colourists, 3. ed., London, **1971**.
- 239.Ahmad, A.L; Loh, M.M; Aziz, J. A. Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on Methylene blue adsorption. *Dyes and Pigments*, **2007**, 75(2), 263-272.
- 240.Longhinotti; Furlan, L; Laranjeira, M.C.M.; Fávere, V.T. Adsorção de azul de metileno e croconato amarelo sobre o biopolímero quitina. *Química Nova*, **1996**, 19, 221-223.
- 241.Jung, S. H.; Oh, S. J.; Choi, G. G.; Kim, J. S. Production and characterization of microporous activated carbons and metallurgical bio-coke from waste shell biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2014**, 109, 123-131.
242. S. P. Oliveira, W. L. L. Silva, R. R. Viana. Evaluation of the capacity of adsorption of methylene blue die in aqueous solutions in natural kaolinite and intercalated with potassium acetate. *Ceramica*, **2013**, 59, 338-344.
- 243.Martins, A. C.; Pezoti, O.; Cazetta, A. L.; Bedin, K. C.; Yamazaki, D. A. S.; Bandoch, G. F. G.; Asefa, T.; Visentainer, J. V.; Almeida, V. C. Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, **2015**, 260, 291–299.
- 244.Huang, Y. P.; Hou, C. H.; His, H. C.; Wu, J. W. Optimization of highly microporous activated carbon preparation from Moso bamboo using central composite design approach. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2015**, 50, 266-275.
- 245.Araújo, A.A.S., Mercuri, L.P., Seixas, S.R.S., Storpirtis, S., Matos, J.R.; Determinação dos teores de umidade e cinzas de amostras comerciais de guaraná utilizando métodos convencionais e análise térmica, *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas* **2006**, 42 (2), 269.
- 246.Erol, M., Haykiri-Acma, H., and Kuçukbayrak, S. Calorific value estimation of biomass from their proximate analyses data. *Renew. Energy*, **2010**, 35(1), 170–173.
- 247.Norma espanhola para determinação do conteúdo de umidade para biocombustíveis sólidos. Método de secagem em estufa. UNE-EN ISO 18134-1/18134-2/18134-3:2015.
- 248.Norma espanhola para determinação do conteúdo de cinzas para biocombustíveis sólidos. UNE-EN ISO 18122:2015
- 249.Norma espanhola para determinação do conteúdo de matéria volátil UNE-ISO 18123:2015

250. E. Putun, B. Burcu Uzun, Ays e E. Putun Fixed-bed catalytic pyrolysis of cotton-seed cake: Effects of pyrolysis temperature, natural zeolite content and sweeping gas flow rate. *Bioresource Technology*, **2006**, 97, 701–710.
251. Derek R. Vardon, Bryan R. Moser, Wei Zheng, Katie Witkin, Roque L. Evangelista, Timothy J. Strathmann, Kishore Rajagopalan, and Brajendra K. Sharma. Complete Utilization of Spent Coffee Grounds To Produce Biodiesel, Bio-Oil, and Biochar. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2013**, 1, 1286-1294
252. Van Krevelen D.W. Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. *Fuel*, **1950**, 29, 269-284.
253. K. Weber, P. Quicker. Properties of biochar. *Fuel*, **2018**, 217, 240–261.
254. Channiwala S.A. and Parikh P.P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel*, **2002**, 81, 1051–1063.
255. L. Yang, L. Nazari, Z. Yuan, K. Corscadden, C. Xu, Q. S. He. Hydrothermal liquefaction of spent coffee grounds in water medium for bio-oil production. *Biomass and Bioenergy*, **2016**, 86, 191-198.
256. X. Li, V. Strezov, T. Kan. Energy recovery potential analysis of spent coffee grounds pyrolysis products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2014**, 110, 79–87.
257. F. Xu, J. Yu, T. Tesso, F. Dowell, D. Wang Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review. *Applied Energy*, **2013**, 104, 801–809.
258. Miller C. E. Chemical principles of near infrared technology. In: Williams P, Norris K, editors. *Near infrared technology in the agricultural and food industries*. St. Paul, Minnesota, USA: American Association of Cereal Chemists, Inc.; **2001**. p. 19–37
259. Hames B. R, Thomas S. R, Sluiter A. D, Roth C. J, Templeton D. W. Rapid biomass analysis. *Appl Biochem Biotechnol*, **2003**, 105, 5–16.
260. Liebmann B, Friedl A, Varmuza K. Applicability of near-infrared spectroscopy for process monitoring in bioethanol production. *Biochem Eng J*, **2010**, 52, 187–93.
261. Liu Q, Zhong Z, Wang S, Luo Z. Interactions of biomass components during pyrolysis: A TG-FTIR study. *J Anal Appl Pyrolysis*, **2011**, 90, 213–8.
262. E. Lazzari, T. Schena, M. C. A. Marcelo, C. T. Primaz, A. N. Silva, M. F. Ferrão, T. Bjerck, E. B. Caramão. Classification of biomass through their pyrolytic bio-oil composition using FTIR and PCA analysis. *Industrial Crops & Products*, **2018**, 111, 856–864.
263. Pavia, D. L. Introdução à espectroscopia 4 ed. **2010**
264. Skoog, D. A.; Leary, J. J. *Principles of Instrumental Analysis*. Bookman, 1992.
265. B.H. Hameed, J.M. Salman, A.L. Ahmad Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2, 4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 163, 121–126.

- 266.K.Y. Foo, B.H. Hameed. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Eng. Journal*, **2010**, 156, 2–10.
- 267.Dedavid, B.A., Gomes, C.I., Machado, G.; *Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras*, Ed. EdIPucrs, Porto Alegre, **2007**.
- 268.R. Zaghdoudi, A.Modarressi, M. Rogalski, F. Djazi, A. Lallam. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chemical Eng Journal*, **2012**, (189–190) 203–212.
- 269.Ametek. Materials Analysis Division. *Energy Dispersive Spectroscopy*. John Wiley & Sons, **2015**.
- 270.G. Z. Kyzas a, N. K. Lazaridis, A. Ch. Mitropoulos. Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. *Chemical Engineering Journal*, 2012 (189–190) 148–159.
- 271.Noh and J. A. Schwarz. Estimation of the Point of Zero Charge of Simple Oxides by Mass Titration. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1989**, 130(1).
- 272.J.P. Reymond , F. Kolenda Estimation of the point of zero charge of simple and mixed oxides by mass titration. *Powder Technology*, **1999**, 103, 30–36.
- 273.Toledo, B. I. Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry. *Environmental Science Technology*, **2005**, 39, 6246–6250.
- 274.Wu-Jun Liu, Fan-Xin Zeng, H.Jiang, Xue-Song Zhang. Preparation of high adsorption capacity bio-chars from waste biomass. *Bioresource Technology*, **2011**, 102, 8247–8252.
- 275.A. R. Greus, F. V. Domingo, L. C. Rodrigo, Introducción a los procesos de degradación. Caracterización mediante Análisis Térmico., UPV.
- 276.Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E. Caracterização de Polímeros.Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica. Rio de Janeiro, LTC, 2001.
277. Haines, P. J. *Thermal Methods of Analysis*, Blackie Academic & Professional, **1995**.
- 278.M. Y. Misutsu, L. F. Cavalheiro, T. G. Ricci, L. H. Viana, S. C. de Oliveira, A. Machulek Junior and L. C. S. de Oliveira. Thermoanalytical Methods in Verifying the Quality of Biodiesel. Disponível em <http://dx.doi.org/10.5772/59479> (acesso em 21/08/2017)
- 279.C. Faccini, Uso de adsorventes na purificação de biodiesel de óleo de soja (Dissertação de Mestrado), Porto Alegre, RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, **2008**.
- 280.J. Da Silva, C. Zini, E. Caramão, E. Canizares and K. Leal, Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de agrotóxicos m sedimentos por cromatografia gasosa monodimensional e bidimensional abrangente com micro detector de captura de elétrons, *Quimica Nova*, **2010**, 52, 1700-1704.
- 281.R. Couto, J. Fernandes, M. Gomes da Silva and P. Simões, Supercritical fluid extraction of lipids from spent coffee grounds. *J. of Supercritical Fluids*, **2009**, 51, 159–166.

- 282.M. Moraes, C. Zini, C. Gomes, J. Bortoluzzi, C. Von Mühlen and E. Caramão, Uso da cromatografia gasosa bidimensional abrangente GC×GC) na caracterização de misturas biodiesel/diesel: aplicação ao biodiesel de sebo bovino. *Química Nova*, **2011**, 34, 7.
- 283.Torri, I. D. V.; Paasikallio, V.; Faccini, C. S.; Huff, R.; Caramão, E. B.; Sacon, V.; Oasmaa, A.; Zini, C. A.; Bio-oil production of softwood and hardwood forest industry residues through fast and intermediate pyrolysis and its chromatographic characterization. *Biores Technol.*, **2016**, 200, 680–690.
- 284.Moraes, M. S. A., Georges, F., Almeida, S. R., Damasceno, F. C., Maciel, G. P. S., Zini, C. A., Jacques, R. A., Caramão, E. B.; Analysis of products from pyrolysis of Brazilian sugar cane straw. *Fuel Process Technol*, **2012a**, 101, 35–43.
- 285.Raquel V.S. Silva, A. Casilli, A. L. Sampaio, B. M.F. Á., Márcia C.C. Veloso, D. A. Azevedo, G. A. Romeiro, The analytical characterization of castor seed cake pyrolysis bio-oils by using comprehensive GC coupled to time of flight mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2014**, 106, 152–159.
- 286.N. S. Tessarolo, L. R.M. dos Santos, R. S.F. Silva, D. A. Azevedo. Chemical characterization of bio-oils using comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **2013** (1279) 68–75.
- 287.E.Lazzari, T. Schena, C. T. Primaz, G.P. S. Maciel, M. E. Machado, C. A. L. Cardoso, R. A. Jacques, E. B. Caramão. Production and chromatographic characterization of bio-oil from the pyrolysis of mango seed waste. *Industrial Crops and Products*, **2016**, 83, 529–536.
- 288.M. C. Viegas and D. G. Bassoli, Utilização do índice de retenção linear para caracterização de voláteis em café solúvel utilizando GC-MS e coluna HPINNOWAX, *Química Nova*, **2007**, 30 (8), 2031-2034.
- 289.E. Lazzari, Pirólise do resíduo agroindustrial de manga: Análise cromatográfica do bio-óleo (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS, **2014**.
- 290.Van den Dool, H., Kratz, P.D., Generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas–liquid partition chromatography. *J. Chromatogr. A*, **1963**, 11, 463–471.
- 291.C. von Muhlen, P. J. Marriott, Retention indices in comprehensive two-dimensional gas chromatography, *Analytical and bioanalytical chemistry*, **2011**, 401 (8), 2351-2360.
- 292.L. Freitas, Desenvolvimento de procedimentos de extração de óleo de semente de uva e caracterização química dos compostos extraídos (Tese de Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, **2007**.
- 293.T. Schena., Pirólise da fibra da casca de coco: caracterização do bio-óleo antes e após a aplicação de dois processos de melhoria. (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS, **2015**.

294. Galheta, A. M. P.; Valorização de Resíduos Carbonosos de Gasificação como Precursores de Materiais para Adsorção de Poluentes em Fase Aquosa (Tese de Doutorado), Universidade de Lisboa, Portugal, **2014**.
295. Da Silva Maciel, Gabriela Pereira. Extração de compostos nitrogenados do diesel e análise por cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas (GCxGC/qMS), (Tese de Doutorado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Porto Alegre, RG, **2016**.
296. Onorevoli, Bruna. Aproveitamento da torta residual obtida como um produto da extração de óleo das sementes de tabaco energético através da pirólise: caracterização do bio-óleo e biochar. (Tese de Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Porto Alegre, RS, 2016.
297. Moreno-Castilla C.; Adsorption of Organic Solutes from Dilute Aqueous Solutions. Em Bottani E.J. & Táscon J.M.D. (Ed.), *Adsorption by Carbons*. Oxford: Elsevier, **2008**.
298. NIST Mass Spectral Library; available in <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, (acesso em 2/10/2017)
299. Jahirul, M.I., Rasul, M.G., Chowdhury, A.A., Ashwath, N., Biofuels Production through biomass pyrolysis—a technological review. *Energies*, **2012a**, 5, 4952–5001.
300. S. Kelkar, C. M. Saffron, Li Chai, Jonathan Bovee, T. R. Stuecken, M. Garedeew, Z. Li, R. M. Kriegel. Pyrolysis of spent coffee grounds using a screw-conveyor reactor. *Fuel Processing Technology*, **2015**, 137, 170–178.
301. Ayse E. Putun, Nurgül Ozbay, Eylem P. Onalc, Ersan Putun. Fixed-bed pyrolysis of cotton stalk for liquid and solid products. *Fuel Processing Technology*, **2005**, 86, 1207–1219.
302. M. Garcia-Perez, X.S. Wang, J. Shen, M.J. Rhodes, F. Tian, W.-J. Lee, et al., Fast pyrolysis of oil mallee woody biomass: effect of temperature on the yield and quality of pyrolysis products, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47 1846–1854.
303. Duman, G.; Okutucu, C.; Ucar, S.; Stahl, R.; Yanik, J. The slow and fast pyrolysis of cherry seed. *Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 1869–1878.
304. Vispute, T. P.; Huber, G. W. Production of hydrogen, alkanes and polyols by aqueous phase processing of wood-derived pyrolysis oils. *Green Chem.* **2009**, 11, 1433.
305. Demiral, I., Ayan, E.A., Pyrolysis of grape bagasse: effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product. *Bioresour. Technol.*, **2011**, 102, 3946–3951.
306. V. Dhyani, Thallada Bhaskar. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy*, **2017**, 1-22.
307. L.D. Danny Harvey, *Carbon-Free Energy Supply*, Earthscan, London, **2010**
308. Demirbas, A. Calculation of higher heating values of biomass fuels. *Fuel*, **1997**, 76, 431-434.

- 309.N.Ozbay, A. E. Putun, E. Putun. Structural analysis of bio-oils from pyrolysis and steam pyrolysis of cottonseed cake. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, 60, 89–101.
- 310.Rodríguez, R.A.V.; *Relatório Científico da Bioware Tecnologia e Termoconversão de Biomassa S/C LTDA*, Uso da Biomassa como Energia Limpa e Matéria Prima Renovável, Campinas, **2006**.
- 311.Diniz, J., Cardoso, A. L., Stahl, J. A., Villetti, M. A., Martins, A. F.; Poder calorífico da casca de arroz, caroço de pêssigo, serragem de eucalipto e de seus produtos de pirólise, *Ciência e Natura*, **2004**, 26 (2), 25.
- 312.C.E. Greenhalf, D.J. Nowakowski, A.V. Bridgwater, J.O. Titiloye, N. Yates, A. Riche, Thermochemical characterisation of straws and high yielding perennial grasses, *Ind. Crop. Prod.*, **2012**, 36, 449–459.
- 313.M. Garcia-Perez, S. Wang, J. Shen, M. Rhodes, W.J. Lee, C.-Z. Li, Effects of temperature on the formation of lignin-derived oligomers during the fast pyrolysis of mallee woody biomass, *Energy Fuel*, **2008**, 22, 2022–2032.
- 314.K. Smets, P. Adriaensens, G. Reggers, S. Schreurs , R. Carleer , J. Yperman. Flash pyrolysis of rapeseed cake: Influence of temperature on the yield and the characteristics of the pyrolysis liquid. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2011**, 90, 118–125.
- 315.D. H. J. M. D. Himmelsbach, Development and use of an attenuated total reflectance/fourier transform infrared (ATR/FT-IR) spectral database to identify foreign matter in cotton. *J. Agric. Food Chem*, **2006**, 54, 7405–7412.
- 316.Y. H. Z. U. M. Liu, Comparison of biochar formation from various agricultural byproducts using FTIR spectroscopy, *Mod. Appl. Sci.*, **2015**, 9, 246–253.
- 317.Y. T. D. G. G. Liu, Characterization of attenuated total reflection infrared spectral intensity variations of immature and mature cotton fibers by two-84 dimensional correlation analysis. *Appl. Spectrosc.*, **2012**, 66, 198–207.
- 318.H. H. Z. T. R. H. J. R. M. C. N. Waldrip, Characterization of organic matter in beef feedyard manure by UV–visible and Fourier transform infrared spectroscopies. *J. Environ. Qual*, **2014**, 43, 690–700.
- 319.Talpur M.Y, Kara. H, Sherazi S.T, Ayyildiz H.F, Topkafa M, Arslan F.N, Naz S., Durmaz F., Sirajuddin. Application of multivariate chemometric techniques for simultaneous determination of five parameters of cotton seed oil by single bounce attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. *Talanta*, **2014**, 129, 473–480.
- 320.Z. H. M. S. H. T. Yongliang Liua. Compositional features of cotton plant biomass fractions characterized by attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy. *Industrial Crops and Products*, **2016**, 79, 283–286.

- 321.P. Liu, Wu-Jun Liu, H. Jiang, Jie-Jie Chen, Wen-Wei Li, Han-Qing Yu. Modification of biochar derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution. *Bioresource Technology*, **2012**, 121, 235–240.
- 322.A. Kumar, B. Prasad, I.M. Mishra, Adsorptive removal of acrylonitrile by commercial grade activated carbon: kinetics, equilibrium and thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, 152, 589–600.
- 323.G. Crini. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresour. Technol.*, **2006**, 97, 1061-1085.
- 324.B. N. Benderdouchea, B. Benstaalib M. Belhakema, A. Addoua. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. *Bioresource Technology*, **2008**, 99(17), 8441-8444.
- 325.R. Othman, S. Rokiah, H. A. Ahmad. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 177(1–3), 70-80.
- 326.A.B. Fuertes, M.C. Arbestain, M. Sevilla, J.A. Macia-Agullo, S. Fiol, R. Lopez, R.J. Smernik, W.P. Aitkenhead, F. Arce, F. Macias, *Aust. J. Soil Res.* **2010**, 48, 618.
- 327.M. Uchimiya, S. Chang, K.T. Klasson, Screening biochars for heavy metal retention in soil: role of oxygen functional groups. *J. Hazard. Mater.* **2011**, 190, 432-441.
- 328.Y. Fan, B. Wang, S. Yuan, X. Wu, J. Chen and L. Wang. Adsorptive removal of chloramphenicol from wastewater by NaOH modified bamboo charcoal. *Bioresour. Technol.*, **2010**, 101, 7661–7664.
- 329.K. Sun, J. Tang, Y. Gong and H. Zhang, Characterization of potassium hydroxide (KOH) modified hydrochars from different feedstocks for enhanced removal of heavy metals from water. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2015**, 22, 16640–16651.
330. Windeatt, J.H., Ross, A.B., Williams, P.T., Forster, P.M., Nahil, M.A., Singh, S. Characteristics of biochars from crop residues: potential for carbon sequestration and soil amendment. *J. Environ. Manag.*, **2014**, 146, 189–197
331. Lee, J.W., Kidder, M., Evans, B.R., Paik, S., Buchanan Iii, A., Garten, C.T., Brown, R.C., Characterization of biochars produced from corn stovers for soil amendment. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44, 7970–7974.
332. Yuan, J.H., Xu, R.K., Zhang, H., The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresour. Technol.*, **2011**, 102, 3488–3497.
- 333.Z. Ding, X. Hu, Y. Wan, S. Wang, B. Gao. Removal of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel from aqueous solutions by alkali-modified biochar: Batch and column tests. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2016**, 33, 239–245.
334. Pokorna, E., Postelmans, N., Jenicek, P., Schreurs, S., Carleer, R., Yperman, J., Study of bio-oils and solids from flash pyrolysis of sewage sludges. *Fuel*, **2009**, 88 (8), 1344–1350.
335. M.A. Montes-Morán, D. Suárez, J.A. Menéndez, E. Fuente, On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview, *Carbon*, **2004**, 41, 1219–1225.

- 336.A.M.M. Vargas, A.L. Cazetta, C.A. Garcia, J.C.G. Moraes, E.M. Nogami, E. Lenzi, W.F. Costa, V.C. Almeida, Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: flamboyant (*Delonix regia*) pods, *J. Environ. Manage.* **2011**, 92, 178–184.
- 337.Lopes, W. A.; Fascio, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. *Química Nova*, **2004**, 27, 670-673.
- 338.Hirata, M.; Kawasaki, N.; Nakamura, T.; Matsumoto, K.; Kabayama, M.; Tamura, T.; Tanada, S. Adsorption of dyes onto carbonaceous materials produced from coffee grounds by microwave treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2002**, 254, 17-22.
- 339.Chiang, H. L.; Huang, C. P.; Chiang, P. C. The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment. *Chemosphere*, **2002**, 47, 257-265.
- 340.Shin, S.; Jang, J.; Yoon, S.H.; Mochida, I. A study on the effect of heat treatment on functional groups of pitch based activated carbon fiber using FTIR. *Carbon*, **1997**, 35(12), 1739-1743.
- 341.Rahman, I. A., and Saad, B. Utilization of guava seeds as a source of activated carbon for removal of methylene blue from aqueous solution. *M. J. Chem.*, **2003**, 5(1), 8-14.
- 342.S. Uçar, M. Erdem, T. Tay, S. Karagoz, Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl<sub>2</sub> activation. *Appl. Surf. Sci.*, **2009**, 255, 8890-8896.
- 343.S. Li, K. Han, J. Li, Ming Li, C. Lu. Preparation and characterization of super activated carbon produced from gulfweed by KOH activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2017**, 243, 291-300.
- 344.Y. Li, J. Shao, X. Wang, Y. Deng, H. Yang, and Hanping Chen Characterization of Modified Biochars Derived from Bamboo Pyrolysis and Their Utilization for Target Component (Furfural) Adsorption. *Energy Fuels*, **2014**, 28, 5119-5127.
- 345.S. Hazourli, M. Ziati, A. Hazourli, Characterization of activated carbon prepared from lignocellulosic natural residue: example of date stones, *Phys. Proc.* **2009**, 2, 1039–1043.
- 346.Gao, Y.; Yuen, Q.; Xu, S.; Gao, B. Activated carbons with well-developed mesoporosity prepared by activation with different alkali salts. *Materials Letters*, **2015**, 146, 34–36.
- 347.Chen, Z., Chen, B., Zhou, D., Chen, W., Bisolute sorption and thermodynamic behavior of organic pollutants to biomass-derived biochars at two pyrolytic temperatures. *Environ. Sci. Technol.* **2012c**, 46, 12476–12483.
- 348.Han, Y., Boateng, A.A., Qi, P.X., Lima, I.M., Chang, J. Heavy metal and phenol adsorptive properties of biochars from pyrolyzed switchgrass and woody biomass in correlation with surface properties. *J. Environ. Manage.* **2013**, 118, 196–204.
- 349.Zhu, X., Liu, Y., Zhou, C., Luo, G., Zhang, S., Chen, J. A novel porous carbon derived from hydrothermal carbon for efficient adsorption of tetracycline. *Carbon*, **2014** 77, 627–636



350. Inyang, M., Gao, B., Zimmerman, A., Zhang, M., Chen, H., Synthesis, characterization, and dye sorption ability of carbon nanotube–biochar nanocomposites. *Chem. Eng. J.*, **2014**, 236, 39–46.
351. Uchimiya, M., Chang, S., Klasson, K.T., Screening biochars for heavy metal retention in soil: role of oxygen functional groups. *J. Hazard. Mater.*, **2011a** 190, 432–441
352. Liu, Z., Zhang, F.S., Wu, J., Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment. *Fuel*, **2010**, 89, 510–514.
353. Chen, B., Chen, Z., Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. *Chemosphere*, **2009**, 76, 127–133
354. Downie, A., Crosky, A., Munroe, P., Physical properties of biochar. In: Lehmann, J., Joseph, S. (Eds.), *Biochar for Environmental Management Science and Technology*. Earthscans, **2009**, 13–32.
355. Yang, C., Wang, J., Lei, M., Xie, G., Zeng, G., Luo, S., Biosorption of zinc (II) from aqueous solution by dried activated sludge. *J. Environ. Sci.*, **2010**, 22, 675–680.
356. Gobi, K., Mashitah, M.D., Vadivelu, V.M., Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: equilibrium, thermodynamics and kinetic studies. *Chem. Eng. J.*, **2011**, 171, 1246–1252.
357. A.S. Franca, L.S. Oliveira, M.E. Ferreira, Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds, *Desalination*, **2009**, 249, 267–272.
358. Bhatnagar, A., Removal of bromophenols from water using industrial wastes as low cost adsorbents. *J. Hazard. Mater.* **2007**, 139, 93–102.
359. A. Nasrullah, A.H.B., Abdul Naeem M.HasnainIsha, M. Danish, High surface area mesoporous activated carbon-alginate beads for efficient removal of methylene blue. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2018**, 107(Part B) 1792-1799.
360. Y.Zhuang, F.Yu, J.Chen, J. Ma. Batch and column adsorption of methylene blue by graphene/alginate nanocomposite: comparison of single-network and double-network hydrogels *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, 4 (1), 147-156.
361. K.C.Bedin, A.C.Martins, A.L.Cazetta, O.Pezoti, V.C.Almeida. KOH activated carbon prepared from sucrose spherical carbon: adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for Methylene Blue removal. *Chem. Eng. J.*, **2016**, 286, 476-484.
362. H. Cherifi, B. Fatiha, H. Salah. Kinetic studies on the adsorption of methylene blue onto vegetal fiber activated carbons. *Appl. Surf. Sci.*, **2013**, 282, 52-59.
363. M. Doğan, Y. Özdemir, M. Alkan. Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. *Dyes Pigments*, **2007**, 75, 701-713.
364. M.U. Dural, L. Cavas, S.K. Papageorgiou, F.K. Katsaros. Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: kinetics and equilibrium studies *Chem. Eng. J.*, **2011**, 168, 77-85.

- 365.N. Kannan, M.M. Sundaram. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study *Dyes Pigments*, **2001** (51) 25-40
- 366.B.H. Hameed, I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon, *Chem. Eng. J.* **2008**, 144, 235–244.
367. M. El-Guendi, Homogeneous surface diffusion model of basic dyestuffs on natural clay in batch adsorbers, *Adsorpt. Sci. Technol.*, **1991**, 8 (2) 255–271.
- 368.M. Abbas, A. Zaini, M. Zakaria S.H.Mohd.-Setapar, M.A.Che-Yunus. Sludge-adsorbents from palm oil mill effluent for methylene blue removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2013**, (1) 4, 1091-1098.
- 369.Kumar, K. V.; Porkodi, K.; Rocha, F. Isotherms and thermodynamics by linear and non-linear regression analysis for the sorption of methylene blue onto activated carbon: Comparison of various error functions. *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, 151, 794.
- 370.Gouamid, M.; Ouahrani, M. R.; Bensaci, M. B. Adsorption Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics of Methylene Blue from Aqueous Solutions using Date Palm Leaves. *Energy Procedia*, **2013**, 36, 898.
- 371.Han, X.; Wang, W.; Ma, X. Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf. *Chemical Engineering Journal* **2011**, 171, 1.
- 372.A.Aygüna S.Yenisoy-Karakaşbl Dumana. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties *Microporous and Mesoporous Materials* Volume, **2003**, 66, 189-195.
- 373.A. Hassan, A. Abdel-Mohsen, M.M. Fouda Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption *Carbohydr. Polym.* **2014**, 102, 192-198.
- 374.H. Deng, G. Li, H. Yang, J. Tang, J.Tang. Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation. *Chemical Engineering Journal*, **2010**, 163, 373–381.
- 375.Brum, S.S.; Bianchi, M.L.; Silva, V.L.; Gonçalves, M.; Guerreiro, M.C.; Oliveira. L.C.A. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. *Química Nova*, **2008**, 31(5), 1048-1052.
- 376.Castro, C.S. Preparação de carvão ativado a partir da borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para remoção de poluentes orgânicos de meio aquoso. (Dissertação de Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, **2009**.
- 377.Foo, K.Y.; Hameed, B.H. Preparation of activated carbon from date stones by microwave induced chemical activation: Application for methylene blue adsorption. *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 170, 338–341.

378. Cíntia S. Castro, Anelise L. Abreu, Carmen L. T. Silva and Mário C. Guerreiro. Phenol adsorption by activated carbon produced from spent coffee grounds. *Water Science & Technology*, **2011**, 64, 10.
379. M. E. Fernandez, G. V. Nunell, P.R. Bonelli, A. L. Cukierman. Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. *Industrial Crops and Products*, **2014**, 62, 437-445.
380. Moraes, M.S.A., Migliorini, M.V., Damasceno, F.C., Georges, F., Almeida, S., Zini, C.A., Jacques, R.A., Caramão, E.B., Qualitative analysis of bio oils of agricultural residues obtained through pyrolysis using comprehensive two dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detector. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2012b**, 98, 51–64.
381. Faccini, S.C., Dalla Vecchia, I., Ribeiro, D., Zini, C.A., Caramão, E.B., Comprehensive two-dimensional GC with TOF-MS detection: study of pyrolytic bio-oil of kraft mill residues. *J. Braz. Chem. Soc.* **2013**, 24, 1085–1098.
382. Von Mühlen, C., Zini, C.A., Caramão, E.B., Ia, P.J., Comparative study of Eucalyptus dunnii volatile oil composition using retention indices and comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-offlight and quadrupole mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1200, 34–42.
383. Fonseca, H.; Gutierrez, L.E. Estudo do teor e composição do óleo de algumas variedades de café (*Coffea arábica* L.) Anais da ESALQ, 28, 313-322, disponível em <http://www.revistas.usp.br/aesalq/article/viewFile/38959/41843> (acesso em 20/12/2017).
384. Turatti, J.M., Extração e Caracterização de Óleo de Café, Anais do II Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, Vitória, ES, 24 a 27 de setembro de 2001, PP. 1533-1539, disponível em <http://www.sapc.embrapa.br/index.php/start-download/ii-simposio-depesquisa-dos-cafes-do-brasil/678-extracao-e-caracterizacao-de-oleo-decafe>, (acesso em 20/12/2016).
385. Barkenbus, C.; Zimmermann, K.; Coffee nut tree seed oil. *J Am Chem Soc* **1927**, 49, 2061–4.
386. Daglia, M.; Racchi, M.; Papetti, A.; Lanni, C.; Govoni, S., Gazzani, G., In vitro and ex vivo antihydroxyl radical activity of green and roasted coffee. *J Agric Food Chem.*, **2004**, 52, 1700–4.
387. Neonjyoti Bordoloi, Rumi Narzari, Debashis Sut, Ruprekha Saikia, Rahul Singh Chutia, Rupam, Katak. Characterization of bio-oil and its sub-fractions from pyrolysis of *Scenedesmus dimorphus* *Renewable Energy*, **2016**, 98, 245-253.
388. E. Pütün, Catalytic pyrolysis of biomass: effects of pyrolysis temperature, sweeping gas flow rate and MgO catalyst. *Energy*, **2010**, 35, 2761–2766.