

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**UTILIZAÇÃO DE BIOMASSAS BRASILEIRAS PARA PRODUÇÃO DE
CARVÃO ATIVADO DE ALTA QUALIDADE: CARACTERIZAÇÃO E
APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE**

Jaderson Kleveston Schneider

Tese de doutorado

Porto Alegre, fevereiro/2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JADERSON KLEVESTON SCHNEIDER

**UTILIZAÇÃO DE BIOMASSAS BRASILEIRAS PARA PRODUÇÃO DE
CARVÃO ATIVADO DE ALTA QUALIDADE: CARACTERIZAÇÃO E
APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE**

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de doutor em química.

Profa. Dra. Elina Bastos Caramão

Orientadora

Porto Alegre, fevereiro/2018

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (agosto/2013) e (fevereiro/2018), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no Departamento de Biotecnologia da Universidade Tiradentes e no Instituto de Química da Universidade de Lisboa, sob Orientação da Professora Doutora Elina Bastos Caramão e participação do Prof. Dr. José Manuel Florêncio Nogueira, como orientador do Estágio Sanduiche. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Marco Antonio Ferrão
Universidade Federal do Rio grande do Sul - UFRGS

Prof. Dr. Silvio Luis Pereira Dias
Universidade Federal do Rio grande do Sul - UFRGS

Profa. Dra. Cleide Mara Farias Soares
Universidade Tiradentes – UNIT/SE

Prof. Dr. José Manuel Florêncio Nogueira
Universidade de Lisboa - ULisboa

Profa. Dra. Elina Bastos Caramão

Jaderson Kleveston Schneider

*“O homem é do tamanho dos
seus sonhos.”
Fernando Pessoa.*

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros votos de agradecimentos,

- Aos meus pais e irmãos pelo apoio e incentivo. As vivências, aprendizados e exemplos vividos ao lado de vocês certamente formaram os princípios morais que possibilitaram meu crescimento como pessoa;
- À minha orientadora, Profa. Elina Bastos Caramão pela confiança e por ter acreditado na minha capacidade. Obrigado por ajudar a alavancar meu crescimento como profissional;
- À CAPES pelo auxílio financeiro na forma de bolsa de estudo e ao CNPq pela bolsa de doutorado sanduíche no exterior que foram fundamentais para elaboração deste trabalho;
- Aos Profs. José Manuel Florêncio Nogueira e Ana Paula Baptista de Carvalho pelos vastos ensinamentos e disponibilidade sempre que necessitei durante o trabalho na ULisboa;
- À Universidade Federal do Rio Grande do Sul em nome do Programa de Pós-Graduação em Química;
- Às Profas. Rosangela Jacques e Claudia Zini pelos ensinamentos durante o trabalho no LAAO e, especificamente à Profa. Rosangela pela colaboração na banca de qualificação;
- Às Profas. da banca de qualificação Flaviana Damasceno e Cleide Soares pelas colaborações e disponibilidade para o enriquecimento deste trabalho;
- A todos os colegas e amigos dos laboratórios da UFRGS, da UNIT e da ULisboa, em especial à Michele da Cunha, Janaína Barbará, Anai Loreiro, Maria Elisabete, Thiago Bjerk, Daniela Dal Molin, Mozart Bispo, Gabriela Maciel e Alessandra Ide;
- A pessoas especiais: Juliano Merlugo, Laíza Krause, Jacqueline Kautz, Frederico Kelber, Marcio Maciel e Maria Fran pelos conselhos, incentivo, apoio e encorajamento durante este período;
- E, por fim, *“Àquele que ainda não descobri ao certo, mas sei que inquieta meu espírito, instiga o coração e me leva à sempre buscar; por isso também me pergunto o que amo e procuro quando estou a amar-te?”*, Agostinho de Hipona.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA DURANTE O DOUTORADO

a) Trabalhos apresentados em congressos internacionais:

- 57º Congresso Brasileiro de Química. Produção de carvão ativado de alta qualidade para remoção de cobre (II) de soluções aquosas. Gramado, Brasil, 2017.
- 38th International Symposium on Capillary Chromatography and 11th GCxGC symposium. GCxGC/qMS analysis of polar compounds extracted from the bio-oil from the pyrolysis of sawdust. Riva del Garda, Itália, 2014.
- 38th International Symposium on Capillary Chromatography and 11th GCxGC symposium. Quantitative analysis of bio-oil of sugarcane straw by gas chromatography with mass spectrometry quadrupole. Riva del Garda, Itália, 2014.
- Simpósio Brasileiro de Cromatografia e Técnicas Afins. Estudo do perfil cromatográfico dos voláteis de espécies de piper empregadas para o preparo de chás. Campos do Jordão, Brasil, 2014.
- XV Congreso Latinoamericano de Cromatografía y Técnicas Afines - COLACRO 2014. Analysis of seasonal variation in chemical profiles of essential oils of *Piper glabratum* leaves from Cerrado Biome (Brazil) using GCXGC/qMS. Cartagena das Índias, Colômbia, 2014.
- XV Congreso Latinoamericano de Cromatografía y Técnicas Afines - COLACRO 2014. Speciation of Nitrogen Polyaromatic Compounds (NPAC) in a Coal Tar Sample by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Coupled to Quadrupole Mass Spectrometry without Pre-Fractionation. Cartagena das Índias, Colômbia, 2014.

b) Artigo submetido:

- **Schneider, J. K.**; Oliveira, D. S., Krause, L. C.; de Carvalho, A. P. B.; Nogueira, J. M. F.; Caramão, E. B. Adsorption properties of activated biochars produced from agroindustrial residual biomass. *Adsorption*, submetido em dezembro de 2017.

c) Artigos publicados:

- Silva, J. R. O.; Santos, D. S.; Santos, U. R.; Eguiluz, K. I. B.; Salazar-banda, G. R.; **Schneider, J. K.**; Krause, L. C.; López, J. A.; Hernández-Macedo, M. L. Electrochemical and/or microbiological treatment of pyrolysis wastewater. *Chemosphere*, **2017**, 185,151.
- **Schneider, J. K.**; Cunha, M. E; Brasil, M. C.; Machado, M. E.; Jacques, R. A.; Caramão, E. B. A importância do software na análise dos resultados em GCxGC: estudo comparativo dos softwares GCImage™ e ChromaTOF™. *Scientia Chromatographica*, **2016**, 8, 35.
- Saucier, C.; Polidoro, A. S.; dos Santos, A. L.; **Schneider, J. K.**; Caramão, E. B.; Jacques, R. A. Comprehensive two-dimensional gas chromatography with mass spectrometry applied to the analysis of volatiles in artichoke (*Cynara scolymus* L.) leaves. *Industrial Crops and Products*, **2014**, 62, 507.
- **Schneider, J. K.**; da Cunha, M. E.; dos Santos, A. L.; Maciel, G. P. S.; Brasil, M. C.; Pinho, A. R.; Mendes, F. L.; Jacques, R. A.; Caramão, E. B. Comprehensive two dimensional gas chromatography with fast-quadrupole mass spectrometry detector analysis of polar compounds extracted from the bio-oil from the pyrolysis of sawdust. *Journal of Chromatography*, **2014**, 1356, 236.
- dos Santos, A. L.; Polidoro, A. S.; **Schneider, J. K.**; da Cunha, M. E.; Saucier, C.; Jacques, R. A.; Cardoso, C. A. L.; Mota, J. S.; Caramão, E. B. Comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry (GCxGC/TOFMS) for the analysis of volatile compounds in *Piper regnellii* (Miq.) C. DC. Essential oils. *Microchemical Journal*, **2014**, 118, 242.

SUMÁRIO

	pag
SUMÁRIO.....	vi
LISTA DE REAÇÕES E EQUAÇÕES.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xiii
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVOS.....	6
1.1.1 Objetivo Geral.....	6
1.1.2 Objetivos Específicos.....	6
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 BIOMASSA.....	8
2.1.1 Mesocarpo do coco verde (<i>Cocos nucifera</i> Linn).....	12
2.1.2 Resíduo da indústria do café.....	13
2.1.3 Palha e bagaço de cana-de-açúcar.....	15
2.2 PIRÓLISE.....	16
2.3 BIO-ÓLEO.....	18
2.3.1 Caracterização química dos bio-óleos.....	20
2.3.1.1 Cromatografia em Fase Gasosa Bidimensional Abrangente (GC×GC)....	22
2.4 BIOCHAR.....	24
2.5 CARVÃO ATIVADO (CA).....	25
2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE BIOMASSAS E CARVÕES ATIVADOS..	29
2.6.1 Teor de voláteis.....	29
2.6.2 Teor de Cinzas.....	29
2.6.3 Teor de carbono fixo.....	29
2.6.4 Análise elementar.....	30
2.6.5 Análise Termogravimétrica (TGA).....	30
2.6.6 Isotermas de Adsorção de Nitrogênio – Brunauer Emmet Teller (BET).....	31
2.6.7 Difração de Raios-X (XDR).....	32
2.7 APLICAÇÕES DO CA COMO ADSORVENTE ANALÍTICO.....	32
2.8 IMPORTÂNCIA TECNOLÓGICA E AMBIENTAL DO COBRE.....	33
2.9 DESAFIOS DESTE TRABALHO.....	35
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
3.1 BIOMASSAS.....	37
3.1.1 Fibra de coco verde.....	37
3.1.2 Resíduo da indústria de café.....	37

Continuação....

	pag
3.1.3 Palha de cana-de-açúcar.....	37
3.1.4 Bagaço de cana-de-açúcar.....	38
3.2 NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS.....	39
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS.....	39
3.3.1 Determinação do teor de cinzas.....	39
3.3.2 Análise elementar (CHN).....	40
3.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	41
3.4 PIRÓLISE DAS BIOMASSAS.....	41
3.4.1 Descrição do Sistema de Pirólise.....	41
3.4.2 Processo pirolítico.....	43
3.4.2.1 Rendimento dos produtos.....	43
3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS BIO-ÓLEOS.....	44
3.5.1 Extração líquido-líquido.....	44
3.5.2 GC×GC/qMS.....	45
3.5.2.1 Identificação e análise de dados.....	46
3.6 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCHAR.....	46
3.6.1 Determinação do teor de umidade.....	47
3.6.2 Determinação do teor de matéria volátil.....	47
3.6.3 Determinação do teor de cinzas.....	47
3.6.4 Determinação do teor de carbono fixo.....	47
3.6.5 Análise elementar (CHN).....	48
3.6.6 Análise termogravimétrica (TGA).....	48
3.6.7 Adsorção-dessorção de gases e vapores.....	48
3.7 PRODUÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS.....	49
3.7.1 Análises prévias dos carvões ativados.....	51
3.7.2 Difração de raio X (XRD).....	51
3.7.3 pH no ponto de carga zero (pH _{PZC}).....	52
3.7.4 Adsorção-dessorção de gases e vapores.....	53
3.7.5. Adsorção de cobre II em solução aquosa.....	53
3.8 Resumo geral do trabalho experimental.....	54
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS.....	57
4.2 PIRÓLISE DAS BIOMASSAS.....	62
4.2.1 Rendimento dos produtos da pirólise.....	62
4.2.2 Caracterização dos bio-óleos por GC×GC/qMS.....	68
4.2.3 Caracterização dos biochars.....	76

Continuação....

	pag
4.3 PRODUÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS.....	80
4.3.1 Caracterização dos carvões ativados.....	81
4.4 ESTUDO DA ADSORÇÃO DE COBRE II.....	90
4.5 RESUMO DOS RESULTADOS.....	94
5 CONCLUSÕES.....	96
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98
7 APÊNDICES.....	114
APÊNDICE A: Termogramas dos biochars produzidos.....	115
APÊNDICE B: Identificação dos compostos nos bio-óleos analisados.....	116
APÊNDICE C: Difração de raio X dos carvões ativados estudados.....	130

LISTA DE REAÇÕES E EQUAÇÕES

	pag.
Reação 01: Termodegradação do Carbonato de Potássio.....	27
Reação 02: Formação de CO: Redução do CO ₂ com Carbono sólido.....	27
Reação 03: Formação de CO: Redução do K ₂ CO ₃ com o Carbono sólido.....	27
Reação 04: Formação de CO: Redução do K ₂ O com o Carbono sólido.....	27
Reação 05: Modificações na hidroxila superficial do biochar ativado (1).....	90
Reação 06: Modificações na hidroxila superficial do biochar ativado (2).....	90
Reação 07: Adsorção dos íons Cu (II) do biochar ativado (1).....	90
Reação 08: Adsorção dos íons Cu (II) do biochar ativado (2).....	90
Equação 01: Cálculo do rendimento em biochar.....	43
Equação 02: Cálculo do rendimento em bio-óleo bruto.....	43
Equação 03: Cálculo do rendimento em composto voláteis.....	44
Equação 04: Cálculo de área relativa de cada Composto.....	46
Equação 05: Cálculo do teor de carbono fixo.....	48
Equação 06: Cálculo do percentual de cobre removido.....	54
Equação 07: Cálculo da capacidade de adsorção (q _e).....	54

LISTA DE FIGURAS

	pag.
Fig. 1	Evolução dos investimentos em energias renováveis no mundo, com a variação em relação ao período anterior em bilhões de dólares..... 9
Fig. 2	Estrutura química da celulose..... 10
Fig. 3	Estrutura química da hemicelulose..... 10
Fig. 4	Monômeros precursores da lignina (a) e Estrutura da lignina (b)..... 11
Fig. 5	Representação esquemática do corte longitudinal do fruto do coqueiro (<i>Cocos nucifera Linn</i>)..... 12
Fig. 6	Foto ilustrativa das partes do fruto de café..... 14
Fig. 7	Principais produtos gerados a partir da pirólise dos constituintes da biomassa (celulose, hemicelulose, lignina, triglicerídeos e proteínas)..... 21
FIG. 8	Percentual das aplicações mais comuns de carvões ativados de 1985 a 2016..... 33
Fig. 9	Imagem ilustrativa do georreferenciamento da região da coleta das amostras de coco verde (a) e de cana-de-açúcar(b)..... 38
Fig. 10	Esquema do pirolisador usado no trabalho composto por um reator, um transdutor de pressão, termopares do tipo K (T1 ao T8), condensadores (C1 e C2 usados com uma mistura de água e etilenoglicol a baixas temperaturas e C3 com centrífuga), frascos coletores (F1 a F3), sistema de emergência, sistema de controle de forno e centrífuga e sistema de aquisição de dados..... 42
Fig. 11	Foto do Analisador ASAP 2010 (a) e Esquema do equipamento (b) (1-11) Torneiras; (A) Célula com amostra, (N) Nitrogênio líquido, (Vac) Vácuo, (He) Entrada de hélio, (N ₂) Entrada de Nitrogênio gasoso, (P _{sat}) Pressão de saturação..... 49
Fig. 12	Esquema da montagem experimental utilizada na ativação química dos resíduos carbonosos (a) e do tubo de aço inox utilizado como suporte das amostras (b).... 50
Fig. 13	Porta amostras utilizado nos ensaios de difração de raios-X (a) e Foto do difratômetro de raios-X Philips PW 1730(b)..... 52
Fig. 14	Resumo da parte experimental deste trabalho..... 55
Fig. 15	Termogramas das biomassas da fibra de coco (a), resíduo da indústria do café (b), palha da cana-de-açúcar (c) e bagaço da cana-de-açúcar (d)..... 59
Fig. 16	Análise térmica dos componentes da biomassa..... 60
Fig. 17	Gráfico da média dos rendimentos dos produtos da pirólise para as biomassas estudadas..... 67
Fig. 18	Diagramas tridimensionais da análise por GC×GC/qMS para as amostras (a) BOFCV; (b) BORIC; (c) BOPC e (d) BOBC..... 68
Fig. 19	Número de compostos identificados nas 4 amostras de bio-óleo classificados por classe química..... 72
Fig. 20	Volume percentual (Volume %) dos picos identificados nas 4 amostras de bio-óleo classificados por classe química..... 73

Continuação....

	pag
Fig. 21	80
Fig. 22	84
Fig. 23	85
Fig. 24	85
Fig. 25	91
Fig. 26	92
Fig. 27	93
Fig. A1	115
Fig. C1	130
Fig. C2	130
Fig. C3	131
Fig. C4	131

LISTA DE TABELAS

	pag.
Tab. I	Principais trabalhos que mostram a utilização de carvão ativado para extração de cobre de matrizes aquosas..... 35
Tab. II	Nomenclatura das amostras usadas neste trabalho..... 39
Tab. III	Teor de cinzas de biomassas lignocelulósicas..... 57
Tab. IV	Análise elementar (CHN) e razão atômica entre H/C das biomassas estudadas..... 61
Tab. V	Rendimento do processo de pirólise..... 63
Tab. VI	Compostos majoritários (20 principais) para as amostras BOFCV, BORIC, BOPC, BOBC..... 70
Tab. VII	Compostos nitrogenados encontrados no bio-óleo derivado dos resíduos do café..... 76
Tab. VIII	Teor de umidade, voláteis, cinzas, carbono fixo e área BET dos biochars estudados..... 77
Tab. IX	Análise elementar (CHN) e razão atômica entre H/C dos biochars estudados..... 78
Tab. X	Rendimento de produção do carvão ativado..... 80
Tab. XI	Teor de umidade, voláteis, cinzas, carbono fixo e pH_{PZC} dos carvões ativados estudados..... 81
Tab. XII	Análise elementar (CHN) e razão atômica entre H/C dos carvões ativado estudados..... 83
Tab. XIII	Valores de área BET e volume de poros (micro, ultra, superporos, mesoporos e total) para os carvões ativados estudados..... 86
Tab. B1	Compostos identificados das 4 amostras de bio óleos (BOFCV, BORIC, BOPC e BOBC) analisadas por GC×GC/qMS..... 116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AAS: Espectrometria de absorção atômica, do inglês *Atomic Absorption Spectroscopy*
- ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas
- BC: Bagaço de cana-de-açúcar
- BET: Brunauer, Emmett and Teller
- BJH: Barret, Joyner e Halenda
- CHN: Análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
- CONAB: Companhia Nacional de Abastecimento
- VOCs: Compostos Orgânicos Voláteis, do inglês *volatile organics compounds*
- DFT: Teoria Funcional de Densidade, do inglês *Density Functional Theory*
- XRD: Difração de Raios X, do inglês *X-Ray diffraction*
- DTG: termogravimetria derivada, do inglês *Derivative Thermogravimetry*
- EBF: Fundação Européia do Biochar, do inglês *European Biochar Foundation*
- ECD: Detector por captura de elétrons, do inglês *Electron Capture Detector*
- EMBRAPA: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
- FCV: Fibra de Coco Verde
- FID: Detector por ionização de chama, do inglês *Flame Ionization Detector*
- FPD: Detector fotométrico de chama, do inglês *Flame Photometric Detector*
- FTIR: Infravermelho com transformada de Fourier, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*
- GC: Cromatografia em fase gasosa, do inglês *Gas Chromatography*
- GC/qMS: Cromatografia em fase gasosa acoplada à Espectroscopia de Massas com Analisador Quadrupolar, do inglês *Gas Chromatography/Quadrupole Mass Spectroscopy*
- GC-FID: Cromatografia em fase gasosa com Detector por ionização de chama, do inglês *Flame Ionization Detector*.
- GC×GC: Cromatografia em fase gasosa bidimensional abrangente, do inglês *Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography*
- GC×GC/qMS: Cromatografia em Fase Gasosa Bidimensional Abrangente acoplada à Espectroscopia de Massas com Analisador Quadrupolar, do inglês *Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography/Quadrupole Mass Spectroscopy*

GC×GC/TOFMS: Cromatografia em Fase Gasosa Bidimensional Abrangente acoplada à Espectroscopia de Massas com Analisador por Tempo de Voo - do inglês *Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography/Time-Of-Flight Mass Spectroscopy*

GNC: Gases Não Condensáveis

IBI: Iniciativa Internacional do Biochar, do inglês *International Biochar Initiative*

ICCD: Centro internacional de dados de difração, do inglês *International Centre for Diffraction Data*

ICO: Organização Internacional do café, do inglês *International Coffe Organization*

ICP-OES: Espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*

LC: Cromatografia Líquida, do inglês *Liquid Chromatography*

LLE: Extração Líquido-Líquido, do inglês *Liquid-Liquid Extraction*

MS: Espectroscopia de massas, do inglês *Mass Spectroscopy*

NPD: Detector de nitrogênio e fósforo, do inglês *Nitrogen Phosphorous Detector*

NUESC: Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais

PC: Palha de cana-de-açúcar

pH_{PZC}: pH no ponto de carga zero, do inglês *Point Zero Charge*

PNUMA: Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente

RIC: Resíduo da Indústria do Café

SPE: Extração em fase sólida, do inglês *Solid Phase Extraction*

TCD: Detector de condutividade térmica, do inglês *Thermal Conductivity Detector*

TGA: Termogravimetria

TOF: Tempo de voo, do inglês *Time Of Flight*

UV-VIS: espectrofotometria na região do ultravioleta e visível, do inglês, *Ultraviolet and Visible Spectrophotometry*

RESUMO

O uso de biomassa assume relevante importância no Brasil devido à intensa atividade agrícola e às grandes quantidades de resíduos agroindustriais gerados. A solução desse problema é um grande desafio para os pesquisadores e o objetivo dos processos propostos não deve apenas reduzir a quantidade de resíduos, mas também agregar valor a esses materiais. A pirólise é uma técnica já estabelecida para transformação da biomassa em produtos sólidos (biochar), líquidos (bio-óleo) e gasosos por aquecimento em atmosfera inerte. A caracterização dos principais produtos (bio-óleo e biochar) a partir da pirólise, o aprimoramento das propriedades do biochar por ativação da sua superfície e sua utilização como adsorvente para metais em solução aquosa foram objetos de estudo desse trabalho. Foram utilizadas as biomassas de fibra de coco verde (FCV), resíduo da indústria do café (*pele de prata - RIC*), palha e bagaço de cana-de-açúcar (PC e BC). Os bio-óleos produzidos foram caracterizados por GC×GC/qMS. O biochar foi ativado quimicamente, caracterizado e avaliado como adsorvente de cobre (II) em soluções aquosas. Os resultados mostram bio-óleos com grandes quantidades de fenóis, com potencial uso na indústria da química fina. No bio-óleo de pele de prata, também foi encontrada uma quantidade considerável de compostos nitrogenados que têm possibilidade de uso em indústrias farmacêuticas. Os biochars ativados apresentaram elevada área superficial, formados por micro e meso poros e com excelente capacidade de adsorção, principalmente para os carvões ativados oriundos da pele de prata (RIC) e da palha de cana-de-açúcar (PC). Estes resultados indicam a possibilidade de uso integrado dos produtos da pirólise dentro de um conceito de biorrefinaria, onde se parte de um resíduo descartável e se chega a produtos de elevado valor agregado, com rejeito mínimo ao final do processo.

ABSTRACT

The use of biomass is very important in Brazil due to the intense agricultural activity and the large amounts of agroindustrial residues generated. The solution to this problem is a major challenge for researchers and the aim of the proposed processes should not only reduce the amount of waste but also add value to these materials. Pyrolysis is an established technique for transforming biomass into solid (biochar), liquid (bio-oil) and gaseous products by heating in an inert atmosphere. The characterization of the main products (bio-oil and biochar) from pyrolysis, the enhancement of the properties of the biochar by surface activation and its use as an adsorbent for metals in aqueous solution are objects of study of this work. The biomass of green coconut fiber, coffee industry residue (silverskin) and sugar cane residues (bagasse and straw) were used. The bio-oils produced were characterized by GC×GC/qMS. Biochar was chemically activated, characterized and evaluated as a copper (II) adsorbent from aqueous solutions. The results showed bio-oils with high amounts of phenols, which can be used in the fine chemicals industry. On the bio-oil from silverskin, considerable amounts of nitrogen compounds were also found and these compounds have possibility of use in pharmaceutical industries. The activated biochars showed high surface area, formed by micro and meso pores and with excellent adsorption capacity, mainly for biochars originating from silverskin and sugarcane straw. These results indicate the possibility of integrated use of these materials within a concept of biorefinery, beginning with a disposable waste and ending with products of high added value and minimum waste at the end of the process.

1 INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

As atividades econômicas humanas resultaram no superconsumo de combustíveis fósseis. Atualmente, o carvão e o petróleo são combustíveis fósseis usados em maior escala. Devido às flutuações dos preços dos combustíveis e anomalias no clima global, a descoberta de uma fonte alternativa de energia limpa tem se tornado uma importante área de pesquisa. Muitos países têm feito um esforço para desenvolver tecnologias de aplicação de energia de biomassa.¹ A utilização de recursos de biomassa será um dos fatores mais importantes para a proteção do meio ambiente, para o aproveitamento energético e também para a geração de insumos químicos, no século XXI. Os biocombustíveis e insumos químicos produzidos a partir da biomassa são vantajosos, pois esta é uma fonte de energia renovável que pode aliviar os problemas de consumo global de energia (reduzindo a dependência de fontes de energia fóssil como o petróleo e o carvão mineral) e ajudar na redução da emissão de gás carbônico que afeta diretamente o aquecimento global.^{1,2}

Em países em desenvolvimento, a abundância da biomassa é maior, sendo constituído por uma grande variedade de materiais, como os resíduos agrícolas. O aproveitamento desses resíduos orgânicos é um tema de grande importância devido às enormes quantidades geradas ao redor do mundo e ao indesejável impacto ambiental ocasionado pelo descarte desse material.³ Esse problema ganha proporções maiores no Brasil por ser um país com intensa atividade agrícola e, como consequência, gerador de grande quantidade de resíduos sólidos orgânicos. Há então o desafio de resolver o problema da eliminação ou redução da quantidade de resíduos de biomassa que, apesar de serem biodegradáveis, requerem um tempo mínimo para serem mineralizados. Desta forma, muitos estudos têm avaliado a possibilidade do uso de resíduos agroindustriais como fonte de energia renovável.^{4,5}

Dentre as muitas culturas plantadas no Brasil, e geradoras de resíduos em grande quantidade está o cultivo do coco (*Cocos nucifera L.*), do café (*Coffea Arábica*) e da cana-de-açúcar (*Saccharum sp.*).

Os coqueiros são cultivados em cerca de 12 milhões de hectares em todo o mundo. Estima-se que eles envolvam diretamente mais de 10 milhões de famílias (ou seja, cerca de 50 milhões de pessoas).^{6,7} Em todo o mundo, 40-50 milhões de toneladas de cocos são cultivadas anualmente produzindo 15-20 milhões de toneladas

de cascas.^{8,9} Em um coco maduro, a parte branca (28% em massa) é cercada por uma camada protetora dura (12% em massa) e esta por uma casca espessa (35% em peso).¹⁰ Estima-se que 80% da produção brasileira de coco se destina à indústria de copra, tendo como subproduto a casca. O Brasil tem um potencial de produção de 804.218 toneladas de cascas que, após a industrialização, resultariam em 241.265 toneladas de fibras. Uma vez que apenas uma pequena parte do material da casca disponível é utilizada, novas utilidades para esse resíduo estão se tornando de grande interesse nas mais diversas abordagens de inovação tecnológica.¹¹⁻¹⁴

Outro produto agrícola mundialmente importante é o café, sendo a terceira bebida mais consumida do mundo (atrás da água e do chá) e a segunda maior “*commodity*” comercializada após o petróleo.¹⁵ O café é uma cultura tropical que, do cultivo ao produto final até o consumo, envolve cerca de 500 milhões de pessoas em seu processo produtivo.¹⁶ Só no Brasil mais de 5 milhões de pessoas estão envolvidas no cultivo e colheita de cafeeiros.^{17,18} Durante o processamento industrial de grãos de café, grandes quantidades de subprodutos são gerados. A remoção desses subprodutos é atualmente uma preocupação ambiental.¹⁹ A pele de prata (*silverskin*) ou pergaminho (endocarpo) representa cerca de 4,2% (massa/massa) dos grãos de café. O pergaminho é um dos principais resíduos da etapa de torrefação no processamento do café, sendo atualmente descartado como resíduo industrial ou utilizado na compostagem como fertilizante.²⁰⁻²³

Já a cana-de-açúcar, produto em que o Brasil é o maior produtor mundial, gera uma quantidade também considerável de resíduos (em geral palha e bagaço de cana). Esses resíduos cresceram exponencialmente nos últimos anos, especialmente devido à colheita mecanizada (sem a utilização de queimadas, que reduzia o volume de palha na lavoura) e, aos incentivos governamentais para o cultivo da cana a fim de produzir etanol (acarretando também o aumento da geração destes resíduos). Atualmente o bagaço de cana é um dos maiores resíduos agrícolas do mundo. Esses fatos juntamente com a subutilização desses resíduos, torna o bagaço e a palha de cana-de-açúcar fontes em potencial para sua utilização em áreas alternativas.^{24,25}

As biomassas podem ser utilizadas em várias tecnologias de aplicação. A conversão termoquímica para obter produtos sólidos, líquidos e gasosos pode ser realizada através da pirólise, um método no qual a matriz orgânica sofre decomposição térmica direta na ausência de oxigênio.²⁶⁻²⁸ Entre os produtos da pirólise, o bio-óleo

(produto líquido) tem sido largamente estudado e caracterizado, sendo usadas técnicas modernas de análise envolvendo a cromatografia em fase gasosa mono e bidimensional acoplada a detectores universais e seletivos. Mais recentemente, a cromatografia em fase gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectrometria de massas (GC×GC/qMS) tem sido largamente utilizada e tem demonstrado eficiência no processo de separação e identificação dos compostos presentes no bio-óleo, sendo muitos destes trabalhos desenvolvidos no Brasil e em especial em nosso grupo de pesquisa.²⁹⁻³²

Durante o processo pirolítico, além do bio-óleo, tem-se a formação de um sólido denominado biochar (ou biocarvão), ainda pouco explorado. O biochar é um material orgânico rico em carbono também definido como "o resíduo carbonáceo da pirólise". O uso de biochar é sugerido para o manejo do solo, na gestão de resíduos, para a purificação de água, nas áreas de saúde e de saneamento, e, além disso, é uma fonte de energia derivada de biomassa.³³ Nos últimos anos, alguns artigos acadêmicos foram publicados, baseados na exploração de avaliações de carbono biológico, com aplicações destes "carvões" tanto na gestão ambiental como na agricultura.³⁴ Várias matérias-primas para a produção de biochar podem ser submetidas ao processo de pirólise e, as propriedades físico-químicas do biochar variam de uma matéria-prima para outra. Estas propriedades são altamente influenciadas pela temperatura na qual ocorre a pirólise. A extensão da carbonização da matéria-prima aumenta com o aumento da temperatura de pirólise, aumentando também o teor de carbono, e diminuindo o teor de hidrogênio e oxigênio no biochar resultante.^{35,36}

De maneira geral, o biochar caracteriza-se por ter baixa área superficial.^{35,36} O biochar produzido a partir de processos térmicos é frequentemente ativado para aumentar a área superficial, a porosidade e, alterar o volume e diâmetro dos poros, dentre outras alterações passíveis de serem feitas. O carvão ativado (CA) é um dos meios mais eficazes para remover contaminantes de lixiviados industriais e municipais, em aterros e em águas subterrâneas contaminadas. Como o principal adsorvente do mundo, ele pode ser usado em uma ampla gama de contaminantes e/ou compostos alvo.³⁷⁻⁴¹

Diante do exposto, a utilização das biomassas de fibra de coco, pele de prata do café, palha e bagaço de cana-de-açúcar (PC e BC) no processo de pirólise a fim de produzir CA de alta qualidade pode ser considerada viável. Antes de ser usado em

algum processo adsorptivo, esse carvão deve ser caracterizado a fim de conhecer e entender os processos de adsorção/dessorção que ocorrem quando submetidos ao contato de solventes e/ou compostos alvos. Os bio-óleos produzidos também devem ser caracterizados a fim de buscar alternativas para sua utilização a partir de algum processo de *upgrading*. Tem-se, desta forma, uma utilização global destas biomassas na geração em uma biorrefinaria com diferentes produtos de elevado valor agregado, com aproveitamento total de resíduos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Produzir e caracterizar carvões ativados a partir de biomassas agrícolas brasileiras para utilização como adsorvente.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar as biomassas brasileiras escolhidas para este trabalho (fibra de coco verde, resíduo da indústria do café e, palha e bagaço de cana-de-açúcar;
- Pirolisar as biomassas para obtenção de bio-óleo e biochar calculando seus rendimentos;
- Caracterizar os bio-óleos obtidos por cromatografia em fase gasosa bidimensional abrangente (GC×GC/qMS);
- Caracterizar os biochars obtidos com as principais técnicas analíticas;
- Produzir carvão ativado a partir de uma metodologia ambientalmente amigável;
- Caracterizar os carvões ativados com as principais técnicas analíticas visando sua utilização como adsorvente;
- Usar o carvão ativado produzido, na extração de cobre (II) em matrizes aquosas, usando a espectroscopia UV-VIS para avaliação da eficiência do processo;
- Avaliar qual o melhor carvão ativado para extração dos sais de cobre a partir de amostras reais de matrizes aquosas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOMASSA

Nos últimos anos, em especial a partir do século XX, a maior parte da demanda mundial de energia (cerca de 80%) tem sido suprida pela utilização de combustíveis fósseis. Até então, outras fontes de energia como energia hidroelétrica, solar, eólica, geotérmica não eram representativas no cenário global tanto na produção em si, quanto na preocupação de autoridades e da sociedade em geral.⁴² Dois principais motivos começaram a mudar esse cenário: a tendência de esgotamento das reservas naturais de carvão e petróleo causando desestabilização dos preços no mercado internacional e as crescentes preocupações com o meio ambiente, tendo como um dos principais fatores, o efeito estufa.^{43,44}

É notável o crescente interesse na produção e utilização de energias sustentáveis. Seguindo essa tendência, o Brasil já é o segundo maior investidor em energias renováveis do mundo, apresentando investimentos, em 2015, em torno de 7 bilhões de dólares. Os dados foram publicados pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA).⁴⁵ O PNUMA destaca também a rápida expansão das energias renováveis nos novos mercados dos países em desenvolvimento, principalmente China, Brasil, Índia, África do Sul, Indonésia, Chile, México, Quênia e Turquia. O ano de 2015 foi o primeiro em que países em desenvolvimento investiram mais em energias limpas do que as nações desenvolvidas. Nos últimos anos, o Brasil se manteve entre os dez maiores investidores do mundo.⁴⁵

A busca por combustíveis alternativos levou alguns países, dentre eles o Brasil, a optar por investir em biocombustíveis, o que, conseqüentemente, levou ao crescente interesse na energia da biomassa.⁴⁶ A **Figura 1**, mostra a evolução dos investimentos em energias de fontes renováveis no mundo, os quais incluem os investimentos em biomassa. Percebe-se um incremento considerável entre 2009 e 2010 e, apesar de continuar crescendo, o ritmo de crescimento sofreu uma pequena redução entre 2010 e 2013, voltando a crescer a partir daí.

Por definição, a biomassa é considerada qualquer matéria orgânica não fossilizada e biodegradável originada a partir de plantas, animais e micro-organismos. É resultante da conversão da luz do sol em energia química⁴⁷⁻⁵⁰ composta principalmente por carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, podendo ainda ter

pequenas quantidades de enxofre e matéria inorgânica. Além disso, sua estrutura depende do tipo e da origem da biomassa, podendo ser classificada como: biomassa de origem vegetal, de origem animal e urbana.⁵¹⁻⁵³ Como fonte de biomassa, pode-se incluir diversos materiais naturais e derivados, tais como resíduos agrícolas e industriais, resíduo de madeira, serragem, resíduos de processamento de alimentos e de papel, lodo de esgoto, resíduo de animais, plantas aquáticas, algas entre outros.⁵¹

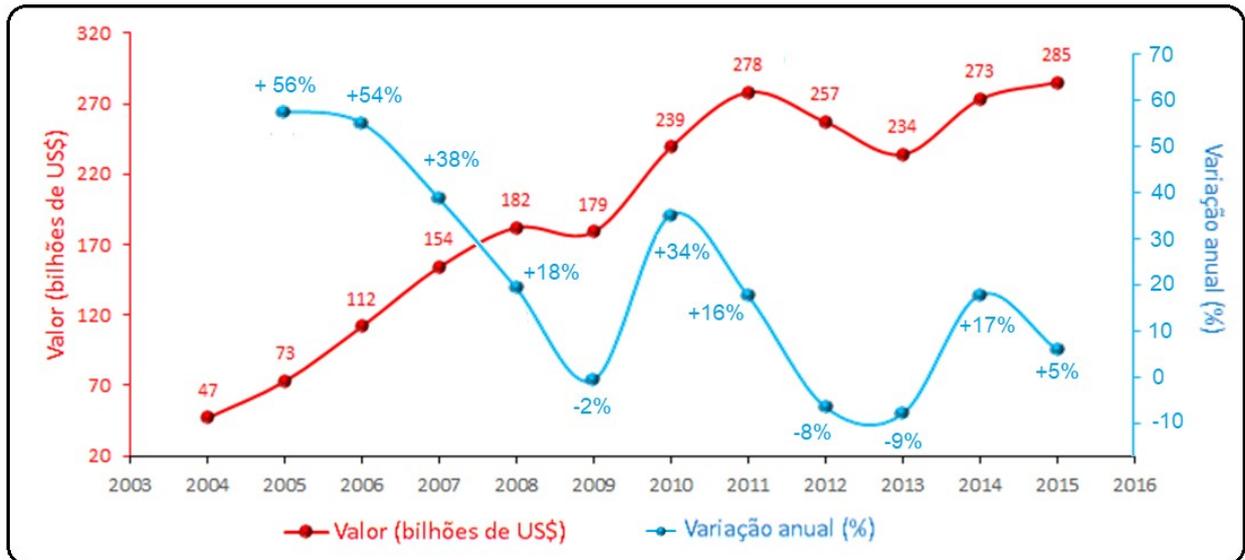


Figura 1: Evolução dos investimentos em energias renováveis no mundo, com a variação em relação ao período anterior em bilhões de dólares (Adaptado de PNUMA, 2016).⁴⁵

Tendo em conta que os resíduos das culturas são subprodutos da produção agrícola, o uso destes não compete com a produção de alimentos. Além disso, as matérias-primas celulósicas para geração de energia podem oferecer maiores benefícios ambientais quando comparadas, por exemplo, com o carvão mineral.⁵⁴

Outra vantagem no que diz respeito ao uso da biomassa, é que esta pode ser convertida em combustíveis e produtos químicos podendo economizar reservas fósseis e impulsionar a pesquisa, atividades sociais e econômicas, em especial em países onde os recursos petroquímicos são escassos e as fontes de biomassa são abundantes. Da mesma forma, a conversão dos resíduos agrícolas mostra-se interessante no sentido de reduzir os custos de tratamento dos resíduos urbanos, diminuindo em até 90% o volume destes resíduos e minimizando as fontes dos gases causadores do efeito estufa.^{55,56}

Os principais constituintes moleculares da biomassa vegetal são celulose, hemicelulose e lignina, sendo que esta composição pode variar de acordo com a espécie de planta.⁵⁷ A celulose ($C_6H_{10}O_5$)_x (**Figura 2**) é um polissacarídeo que consiste em uma cadeia linear de D-glicoses ligadas por ligações β (1-4) – glicosídicas entre si. É um homopolímero natural e cristalino constituído por cadeias que contêm de 5.000 a 10.000 unidades de glicose. As fibras de celulose estão ligadas entre si por uma série de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares formando fibrilas de celulose. Portanto, a celulose é insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos.^{58,59} Essas longas fibras celulósicas são recobertas por hemiceluloses.

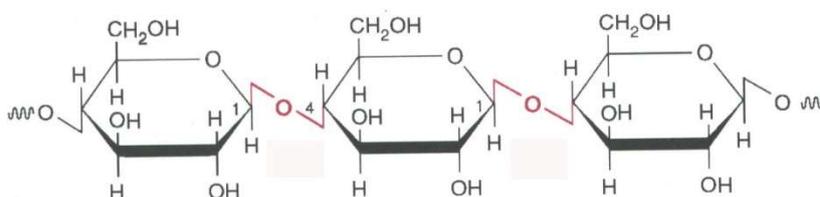


Figura 2: Estrutura química da celulose (adaptado de Ferreira, 2009).⁶⁰

A hemicelulose ($C_5H_8O_4$)_m, localizada em paredes celulares secundárias, é formada por biopolímeros ramificados heterogêneos contendo pentoses (β-D-xilose, α-L-arabinose); hexoses (β-D-manose, β-D-glucose, α-D-galactose) e/ou ácidos orgânicos (ácidos α-D-glucurônico, α-D-4-O-metilgalacturônico e α-D-galacturônico). Eles são relativamente fáceis de hidrolisar devido a sua estrutura amorfa e ramificada (com cadeias laterais curtas), bem como devido ao seu menor peso molecular.^{46,61} A hemicelulose (**Figura 3**) possui peso molecular inferior ao da celulose. Hemicelulose e celulose podem ser fermentadas microbianamente gerando vários produtos como o etanol, ou serem convertidas quimicamente em outros produtos.^{62,63} Os percentuais de celulose e hemicelulose na biomassa representam aproximadamente de 40 a 50% e de 20 a 30% do peso seco das plantas, respectivamente.

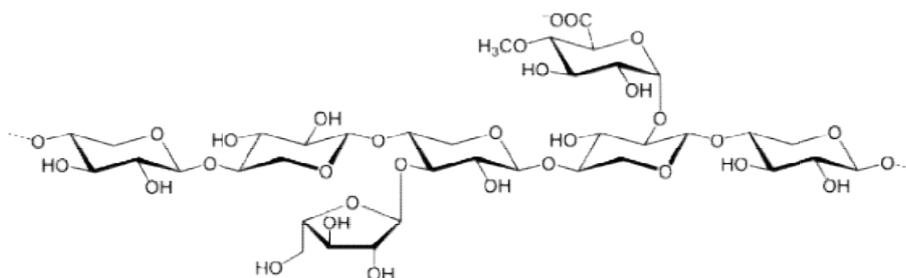


Figura 3: Estrutura química da hemicelulose (adaptado de Ferreira, 2009).⁶⁰

Já a lignina $[C_9H_{10}O_3(OCH_3)_{0,9-1,7}]_n$ é um polímero aromático sintetizado a partir de precursores fenilpropanóides: álcoois coniferílico, sinapílico e *p*-coumarílico, também conhecidos como monolignóis.⁶⁴ As principais unidades químicas de fenilpropano da lignina são constituídas principalmente por siringil, guaiacil e *p*-hidroxifenol (**Figura 4 (a)**) e, estão ligadas entre si por um conjunto de ligações que formam uma matriz complexa.^{65,66} As moléculas de lignina (**Figura 4 (b)**) quando fragmentadas geram frações de massas moleculares menores que podem ser utilizadas na fabricação de espumas de poliuretano, resinas fenólicas e epóxi, como fontes de fenol e etileno⁶⁷ e ainda, ser convertidas em fibras de carbono.⁶⁸

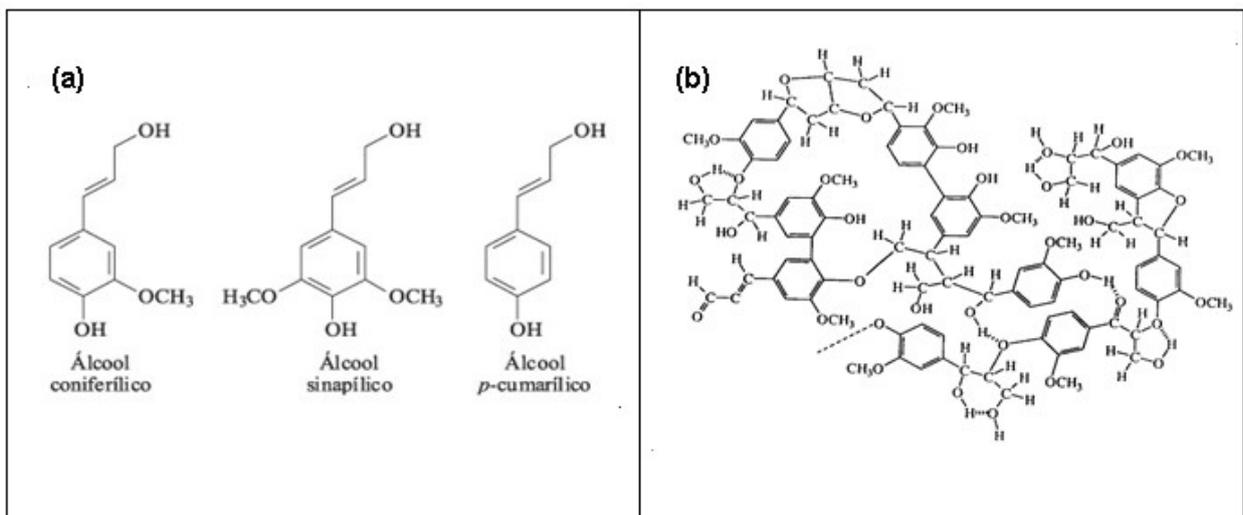


Figura 4: Monômeros precursores da lignina (a); Estrutura da lignina (b) (adaptado de Ferreira, 2009).⁶⁰

A biomassa apresenta uma grande faixa de diversidade composicional e, sua caracterização é um fator crucial para determinar seu comportamento sob processos térmicos ou químicos. Assim, para que a biomassa lignocelulósica se torne um potencial substituto para os combustíveis fósseis ou matéria prima para obtenção de produtos químicos com valor de mercado, faz-se necessário a elucidação de sua composição.^{69,70} No Brasil, pode-se citar diferentes tipos de biomassa com maior produção de resíduos, tais como: as fibras e cascas do coco verde (FCV), o resíduo da indústria do café (RIC) e a palha e o bagaço de cana-de-açúcar (PC e BC).

2.1.1 Mesocarpo do coco verde (*Cocos nucifera* Linn)

No Brasil, o Gênero *Cocos* é constituído apenas pela espécie *Cocos nucifera* L. que é composta por algumas variedades, sendo as mais importantes, do ponto de vista agrônômico, socioeconômico e agroindustrial as espécies *Typicar* (variedade gigante) e *Nana* (variedade anã).⁷¹⁻⁷³

Segundo Ferreira *et al.* (1998),⁷⁴ o fruto do coqueiro é uma drupa, formada por uma epiderme lisa ou epicarpo, que envolve o mesocarpo espesso (3 a 5 cm) e fibroso (fibra de coco), ficando mais no interior uma camada muito dura (pétrea) (**Figura 5**). O fruto está envolto numa casca externa esverdeada ou amarelada que, com o tempo, torna-se seca e castanha.^{74,75}

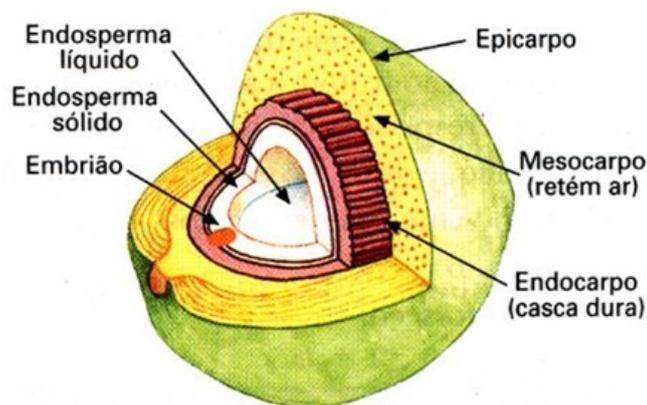


Figura 5: Representação esquemática do corte longitudinal do fruto do coqueiro (*Cocos nucifera* Linn). Adaptado de EMBRAPA (2010)⁷⁶

No Brasil, o coco é utilizado como fruta, sendo a polpa (endosperma sólido) empregada na produção de balas, doces, sorvetes, coco-ralado e leite-de-coco, e o líquido (endosperma líquido) usado como bebida. O epicarpo, mesocarpo e endocarpo são considerados resíduos da fruta e, geralmente, são dispostos em aterros sanitários e/ou lixões a céu aberto.^{72,77} O aumento significativo da demanda por água de coco, observado nos últimos anos, gerou uma rápida expansão do plantio com coqueiros da variedade Anã, que passaram a ocupar áreas não tradicionais no cultivo desta cultura.⁷⁷

Anualmente, são produzidos 1,1 bilhões de frutos com peso médio de casca de 0,9 kg e rendimento médio de aproximadamente 30% de fibra e 70% de pó no processo industrial. As fibras são tradicionalmente extraídas por vários processos a partir da casca para a produção de produtos não alimentares, tais como cordas e fios, esteiras, escovas e estofamento de colchões. A produção mundial de fibras de coco

varia entre 5 e 6 milhões de toneladas por ano. No entanto, menos de 10% deste rendimento é comercializado até o momento. Entretanto, a maior parte dos resíduos do coco produzidos no Brasil são incinerados nos locais onde se faz o descascamento dos frutos ou são jogados no lixo, descartando-se, dessa maneira, uma quantidade significativa de material de alto valor para a indústria e para a agricultura. Cabe ressaltar que este potencial é maior quando se considera o fato de que, após a retirada da água de coco, uma grande quantidade de casca de coco verde é descartada no meio ambiente, tornando-se casca seca.⁷⁸

Assim, o aproveitamento do resíduo do coco verde surge como uma alternativa sob duas perspectivas: pela sustentabilidade, considerando a reciclagem que permite reutilizar e reaproveitar resíduos aumentando a vida útil do aterro sanitário, já que uma parcela desse resíduo deixará de ser disposto neste local, e também pelo ponto de vista econômico considerando a agregação de valor ao resíduo.^{72,77,78} A partir desta visão econômica e sustentável, novas pesquisas sobre características físico-químicas do mesocarpo do coco surgiram e mostram-se importantes para propor uma aplicação viável para este resíduo. Dentre as possíveis aplicações, a pirólise é citada como alternativa econômica e ambientalmente favorável.^{11,29,79-84}

2.1.2 Resíduo da indústria do café (RIC)

O café é o produto agrícola mais importante no mundo, sendo a segunda atividade no mundo em comércio, depois do petróleo.⁸⁵ De acordo com a Organização Internacional do Café (ICO, do inglês *International Coffee 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.^{87,88} De forma global, mais de 2,3 bilhões de xícaras de café são consumidos diariamente. A maior parte do consumo ocorre nos países industrializados, enquanto mais de 90% da produção de café ocorre nos países em desenvolvimento.^{86,87}

O café é cultivado principalmente na área entre a latitude 25° N ea latitude 25° S, conhecida como "a correia do café". Mais de 60 países produzem grãos de café verde. O Brasil é o líder mundial na produção de grãos de café verde, seguido pelo Vietnã, Indonésia, Colômbia e Índia. As plantas de café pertencem à família botânica *Rubiaceae*, que inclui aproximadamente 80 espécies. Duas principais espécies de café são cultivadas para beber. O *Coffea arabica*, também conhecido como café arábica,

que é responsável por aproximadamente 75% da produção global de café e o *Coffea canephora*, conhecido como café robusta, responsável por aproximadamente 24% da produção mundial de café.^{88,89}

Os grãos de café são torrados utilizando calor seco a temperaturas entre 200 °C e 300 °C com agitação constante para garantir um aquecimento uniforme. Durante a torrefação, a cor dos grãos de café verde muda para amarelo, em seguida, para um bronzeado, e mais tarde para uma cor marrom escuro, oleoso. Alguns dos açúcares naturais dos grãos são transformados em gás (CO₂) e outros são caramelizados nas essências de sabor complexo que contribuem para o gosto e a cor.⁹⁰⁻⁹²

A pele de prata (em inglês *silverskin*) é a película que está diretamente em contato com o grão de café. Fortemente ligada ao grão verde, esta película só se desprende após a torra, por não se expandir da mesma forma que o grão, perante as elevadas temperaturas desta etapa do processamento.⁸⁶

A **Figura 6** mostra as partes do fruto de café, onde se pode observar a parte usada nesse trabalho: o endocarpo (pele de prata) que fica entre o mesocarpo (polpa) e a semente (grão do café).



Figura 6:Foto ilustrativa das partes do fruto de café.⁹³

Por ser um resíduo da indústria cafeeira, alguns autores estudaram o uso da pele de prata como ingrediente funcional, tendo por base a sua baixa concentração em lipídios e carboidratos, alto teor em fibras solúveis (60% da composição total) e comprovada atividade antioxidante.^{86,94} Em alguns países, uma forma de eliminar este resíduo é utilizando-o como combustível ou para compostagem.⁹⁵ Embora seja o resíduo majoritário da torrefação do café, a pele de prata é talvez o subproduto da

indústria do café menos estudado e explorado. Dentre os principais estudos está sua utilização como precursor na obtenção de compostos fenólicos,^{21,89} na área de cosméticos,⁹⁶ no estudo de suas propriedades antioxidantes,^{15,22,23,90,91,97} e antiglicantes.^{22,98}

2.1.3 Palha e bagaço de cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é cultivada em mais de 110 países e constitui a mais abundante fonte de biomassa com tecnologia estabelecida e em pleno uso para a produção de etanol. O Brasil se destaca como o maior produtor mundial de etanol e açúcar obtidos a partir da cana-de-açúcar e o segundo maior produtor mundial de etanol. Nos últimos dezoito anos a produção de cana-de-açúcar no Brasil cresceu mais de 100%, passando de 302 milhões de toneladas em 1998 para, cerca de 691 milhões de toneladas em 2016.^{99,100} A indústria de cana-de-açúcar representa 2,3% do PIB brasileiro¹⁰¹, 53,9% da produção agrícola do país e 17,5% da produção de energia primária.¹⁰²

Tradicionalmente, e particularmente antes dos anos 90, a cana-de-açúcar era colhida manualmente.^{103,104} Para garantir rendimentos elevados durante a colheita manual, as folhas secas da planta eram queimadas antes da colheita, evitando assim a necessidade de as folhas serem cortadas manualmente. A crescente preocupação com as questões ambientais levou a mudanças na legislação e práticas de colheita, já que a queima da cana provoca emissões significativas de partículas e hidrocarbonetos poliaromáticos.¹⁰⁵ Outro problema associado à queima de pré-colheita é que o teor de açúcar dos caules colhidos é reduzido pelas altas temperaturas atingidas quando a cana-de-açúcar é queimada.¹⁰⁵ A colheita mecanizada tem aumentado gradualmente nos últimos anos e atualmente representa cerca de 89% da cana-de-açúcar colhida no estado de São Paulo.^{101,106-111}

Como resultado, não só houve uma redução significativa no montante de cana queimada antes da colheita, como a quantidade de palha aumentou e, atualmente, uma parte ou a totalidade da palha é deixada no solo e usada como proteção natural. Além disso, visando melhorar a produtividade de cana por hectare, os incentivos governamentais levaram a um crescimento significativo na produtividade e na área de cultivo de cana-de-açúcar. Esse aumento objetivou atender, principalmente a demanda para produção de etanol.¹¹²

O resíduo fibroso da cana-de-açúcar após esmagamento e extração do suco, conhecido como "bagaço", é um dos maiores resíduos agrícolas do mundo¹¹³⁻¹¹⁶ sendo que a literatura ilustra a versatilidade dos usos de resíduos de cana-de-açúcar; através de sua conversão, não se limitando apenas a produção de papel, alimento para animais e biocombustível,^{113,116,117} como pode ser observado a seguir:

Principais aplicações dos resíduos de cana-de-açúcar (bagaço e/ou palha):¹¹⁸

- misturado com amido de tapioca e glicerol para produzir materiais compósitos;
- misturado com gelatina, amido e ágar para produzir material de embalagem de talheres;
- as cinzas de bagaço e palha podem substituir parcialmente o cimento e atuar como aditivo pozolânico na fabricação de blocos de concreto;
- o bagaço de cana misturado com goma arábica e água para produzir produtos cerâmicos e refratários, e
- na mistura com madeira dura, resina de fenol formaldeído e cera para fabricar placas compostas.

Como resultado da grande produção desta cultura no Brasil tem-se a geração de uma grande quantidade de resíduos.^{119,120} Segundo Szczerbowski et al.,¹²¹ o processamento da cana-de-açúcar produz cerca de 14% (base seca) de palha e 12,5% (base seca) de bagaço. Assim, pode-se estimar, para a safra de 2016 a produção de cerca de 96,7 e 82,9 milhões de toneladas de resíduos de palha e bagaço, respectivamente, no período da safra de 2016.⁹⁹

Neste contexto, o bagaço e a palha de cana se enquadram como exemplos típicos de subprodutos agrícolas, abundantes no Brasil e subutilizados.^{96,116} A importância desses resíduos é evidenciada pelo grande número de trabalhos envolvendo o estudo dessas biomassas na literatura.^{20,121-130}

2.2 PIRÓLISE

A pirólise consiste na conversão de uma amostra em outras substâncias, pelo termodecomposição em atmosfera inerte.¹³¹ Esse processo tem sido usado por milhares de anos para a produção de carvão vegetal, mas, apenas nos últimos 30 anos, a pirólise a temperaturas moderadas, cerca de 500 °C, e tempos curtos de reação tornou-se de grande interesse. Isto é devido ao elevado rendimento de líquidos

(em torno de 75 % em massa) que podem ser usados diretamente em uma variedade de aplicações,¹³² inclusive como fonte de energia. Ela consiste da decomposição química da biomassa, pelo calor, na 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 orgânicos dos mais diversos tipos que poderão ser utilizados como combustíveis ou insumos químicos.¹³³⁻¹³⁵

Quando ocorre a decomposição térmica da biomassa, ocorre a quebra térmica das ligações químicas. Esse estágio é a primeira etapa da reação de pirólise. As espécies formadas durante a primeira etapa podem se submeter a reações adicionais de quebra de ligações na fase condensada para formar mais compostos voláteis ou podem realizar reações de condensação/polimerização para formar compostos maiores, que serão constituintes da fase líquida ou sólida dos produtos. Na segunda etapa, as espécies voláteis podem sofrer mais reações heterogêneas com os sólidos residuais e/ou reações homogêneas em fase gasosa.^{136,137}

As espécies formadas na primeira etapa da pirólise são principalmente produtos de eliminação simples ou de radicais formados por clivagem homolítica de ligações químicas.¹³⁸ Se os radicais saem da zona de aquecimento rapidamente, eles não têm tempo para reagir com o material não pirolisado ou entre si, evitando reações secundárias indesejáveis. Se o aquecimento for lento ou a quantidade de amostra for grande, há a possibilidade de os radicais reagirem entre si ou com outros não pirolisados, à medida que se difundem pelo reator de pirólise.¹³⁹ O gás produzido é composto, principalmente, de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) hidrogênio (H₂), hidrocarbonetos leves, traços de alguns componentes orgânicos maiores e vapor de água.²⁶ O líquido de coloração escura é chamado de bio-óleo e o sólido de biochar.

Com relação às características do processo pirolítico, existem várias classificações, de acordo com as condições em que esta ocorre, sendo o tipo escolhido determinado pelo produto de maior interesse (gasoso, líquido ou sólido):¹⁴⁰

- *Carbonização ou pirólise lenta:*

Ocorre a baixas temperaturas (menores que 400 °C), velocidades de aquecimento menores que 2 °C s⁻¹ e elevados tempos de residência dos produtos. Tem como finalidade a maximização do resíduo carbonoso como, por exemplo, o biochar.

- *Pirólise convencional:*

As velocidades de aquecimento são maiores que na pirólise lenta (1 - 10 °C s). Já os tempos de residência são maiores que a pirólise lenta, e tem por objetivo maximizar a produção de compostos sólidos e líquidos.

- *Pirólise rápida:*

Temperaturas moderadas (aproximadamente 500°C), velocidades de aquecimento elevadas (10 - 200 °C s) e tempos de residência entre 0,5 a 2 s. Os vapores formados são rapidamente condensados e o objetivo dessa pirólise é de maximizar a fração líquida dos produtos.

- *Pirólise "flash":*

Também conhecida como pirólise instantânea. A velocidade de aquecimento é bastante elevada (maiores que 1.000°Cs⁻¹) e os tempos de residência menores que 2 segundos através da utilização de partículas muito pequenas da biomassa a pirolisar. O objetivo é a produção de compostos líquidos.

- *Gaseificação:*

Temperaturas e tempos de residência bastante elevados. Possui como objetivo a produção de gás de síntese como, por exemplo, mistura de H₂ e CO. Normalmente usa um gás não-inerte que facilita a formação dos gases que são objetivo do processo.

2.3 BIO-ÓLEO

O produto líquido da pirólise (bio-óleo) é de coloração marrom escura com odor característico e composto por uma mistura complexa de água e centenas de compostos orgânicos, divididos em duas fases de acordo com a sua solubilidade em água.^{141,142} A fase orgânica é mais viscosa e mais densa do que a fase aquosa e é constituída de compostos oxigenados voláteis e de baixa polaridade.¹⁴¹

Os primeiros experimentos, envolvendo pirólise, com o objetivo otimizar a produção do líquido (bio-óleo), ocorreram na Europa na década de 70.¹⁴³ Esta prática começou a ganhar destaque com a implementação comercial de produtos químicos e combustíveis líquidos, obtidos a partir da pirólise de diversos resíduos agroindustriais, e de combustíveis líquidos e gás para a produção de energia.¹⁴⁴ Os bio-óleos foram amplamente testados como candidatos a combustíveis para produção de eletricidade e calor em caldeiras, fornos e combustores,^{141,142} além de motores diesel^{143,144} e turbinas a gás.^{145,146}

Bio-óleo foi usado para acionar com sucesso um motor de teste movido a diesel com tempo de operação limitado, enquanto que a operação de longo prazo não foi possível devido à má qualidade dos bio-óleos, como baixa volatilidade, alta viscosidade, alta corrosividade e coque.¹⁴⁷ Também há trabalhos que relatam sua utilização na obtenção de guaiacol a partir de sua dehidrodesoxigenação¹⁴⁸ e na utilização como conservantes biológicos.¹⁴⁹

Os três principais componentes da biomassa, hemicelulose, celulose e lignina, possuem diferentes constituições, e, como consequência, geram produtos que pertencem a diferentes classes de compostos.²⁶ Além disso, o mecanismo de decomposição da maioria das biomassas é desconhecido, principalmente devido à complexidade da pirólise e à diferença na composição da biomassa.^{150,151}

Contudo, alguns estudos têm demonstrado quais compostos são gerados a partir dos principais constituintes da biomassa. A hemicelulose, por ser degradada mais facilmente com o aumento de temperatura, formando muitos compostos voláteis, como CO, CO₂, H₂O e alguns hidrocarbonetos de pequena massa molar.²⁶ O produto líquido da pirólise (bio-óleo) de hemicelulose se caracteriza como uma mistura orgânica de diferentes constituintes, principalmente, metanol, formaldeído, ácido fórmico, acetaldeído, ácido acético e furanos.¹⁵² A hemicelulose também pode produzir alguns açúcares como glucopiranoose, glicose, muitas hexoses e levoglucosanona, entre outras substâncias. Isto é devido à falta de cristalinidade e cadeias laterais curtas da hemicelulose, que se quebram facilmente, resultando em despolimerização e reações de desidratação intramolecular.¹⁵³ A clivagem do grupo acetila da hemicelulose gera o ácido acético com libertação simultânea do CO₂.¹⁵⁴

A hemicelulose também pode produzir fenóis e cetonas cíclicas como produtos. As cetonas cíclicas são derivadas da cadeia principal dos constituintes da hemicelulose. O principal processo é a clivagem das ligações o-glicosídicas e subsequente remoção dos grupos hidroxila dos anéis de hemicelulose. Outro importante produto da pirólise térmica de hemicelulose é a hidroxiacetona.¹⁵⁴ Os fenóis são, provavelmente, derivados da clivagem do éster do ácido ferúlico (que pode ser um dos constituintes da hemicelulose), bem como a partir da polimerização em fase gasosa de espécies leves insaturadas.¹⁵⁵

A decomposição térmica de celulose é mais complexa que a da hemicelulose, com a quebra de ligações começando das cadeias poliméricas antes da quebra de

ligações glicosídicas entre os próprios monômeros.¹⁵³ Apesar disso, sabe-se que os açúcares são os principais produtos da degradação térmica da celulose. O levoglucosano (1,6-anidro- β -D-glucopiranosose) pode ser obtido a partir de celulose pura. Alguns fenóis simples (moléculas de fenol e fenol com substituintes), cetonas (principalmente cíclicas), aldeídos e álcoois¹⁵⁴ também são produtos encontrados na pirólise da celulose. Além disso, compostos voláteis leves (CO, CO₂, metanol, acetaldeído, hidroxiacetaldeído), anidroglucofuranose (1,6-anidro- β -D-glucofuranose), furanos e ácido acético são produtos da termodegradação da celulose.¹⁵³

Os fenóis são os compostos majoritários da degradação térmica da lignina, contudo, estes são mais complexos que os fenóis produzidos pela celulose e hemicelulose, podendo-se citar os fenóis com substitutos metóxi, benzenedióis e fenóis polissubstituídos,¹⁵⁴ como catecóis, vanilinas, guaiacóis, hidrocarbonetos aromáticos, voláteis leves, entre outros.¹⁵³ Um resumo das principais degradações dos constituintes da biomassa está representado na **Figura 7**.

2.3.1 Caracterização química dos bio-óleos

Para propor uma melhor utilização dos bio-óleos, é necessário realizar a caracterização química dos mesmos. Além disso, essa caracterização pode determinar a presença de possíveis compostos nocivos que possam vir a ser formados no processo de pirólise.

O bio-óleo derivado da biomassa lignocelulósica, é uma mistura complexa de compostos orgânicos altamente oxigenados sendo, em média, 40% em massa de compostos semi-voláteis detectáveis por cromatografia em fase gasosa (GC), 12% em massa de compostos não voláteis detectáveis por cromatografia líquida, em torno de 20%, em massa, de compostos de elevada massa molar que não podem ser detectados por técnicas cromatográficas e 28% em massa de água.¹⁵⁷ Essa grande variedade de compostos com diferenças de volatilidade e polaridade, tornam sua caracterização química um desafio analítico.

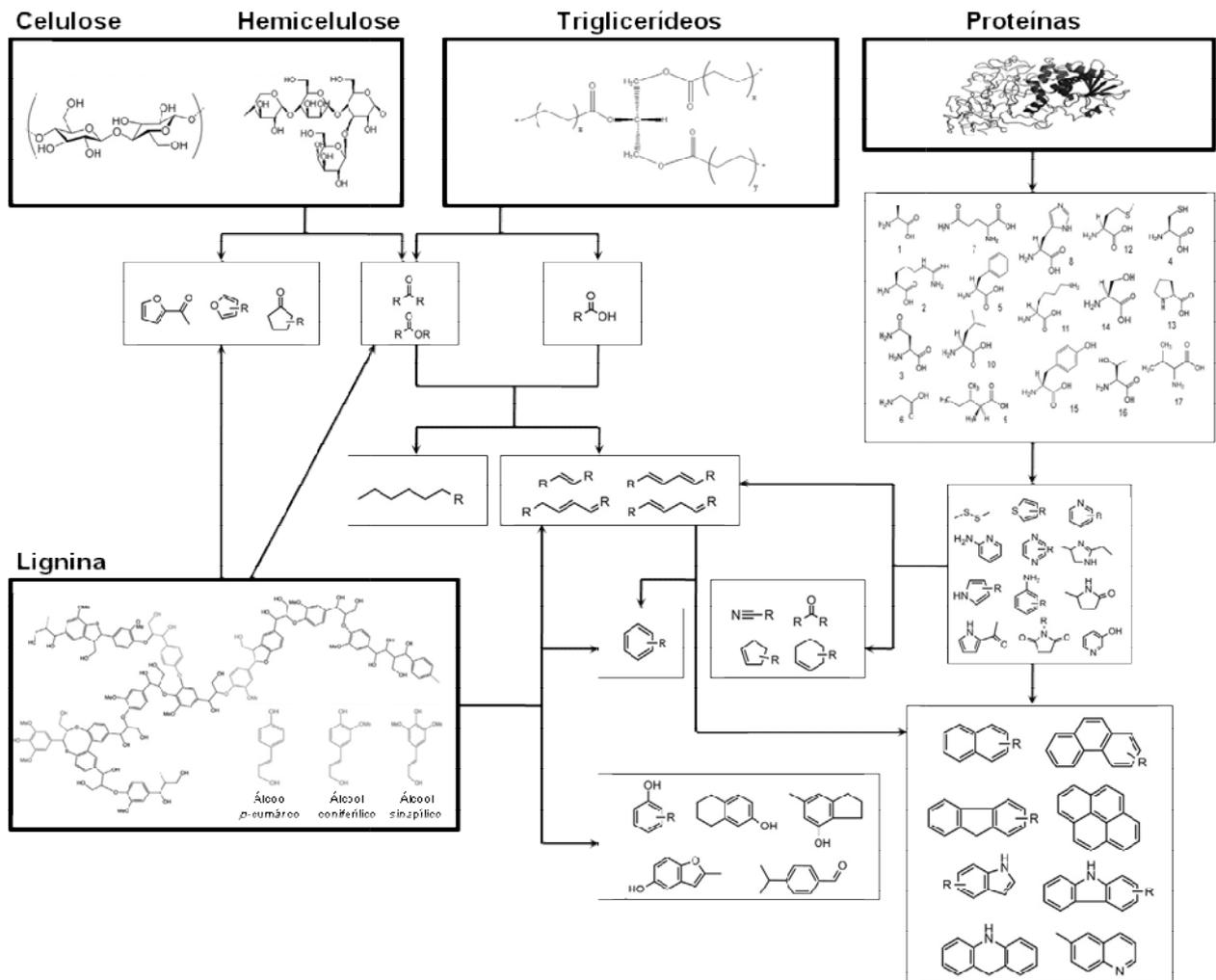


Figura 7: Principais produtos gerados a partir da pirólise dos constituintes da biomassa (celulose, hemicelulose, lignina, triglicerídeos e proteínas). Adaptado de Silva, et al.¹⁵⁶

Para a fração dos voláteis, a GC geralmente é utilizada para realizar essa caracterização. Tal técnica apresenta uma visão geral da composição do bio-óleo, em termos de classe de compostos e alguns compostos majoritários, sendo uma importante ferramenta para que se tenha uma visão global referente às características dos bio-óleos.¹⁵⁸

Apesar disso, e levando em conta a complexidade do bio-óleo, a respeito da quantidade e diferenças nas concentrações dos compostos, a GC apresenta limitações para uma caracterização detalhada e abrangente desses tipos de amostras.^{17,18} Principalmente devido a presença de co-eluições de analitos, essa técnica pode apresentar erros durante a caracterização de bio-óleos. Assim, para a caracterização da fase orgânica do bio-óleo a técnica de cromatografia bidimensional abrangente (GC×GC) torna-se a escolha mais eficiente.^{159,160}

2.3.1.1 Cromatografia em Fase Gasosa Bidimensional Abrangente (GC×GC)

A GC×GC apresenta um poder de separação muito maior em relação à análise monodimensional. Nesse caso, o sistema de detecção do equipamento deve ser compatível com o sinal cromatográfico obtido, visto que a largura dos picos é muito menor do que em GC convencional. O principal objetivo da GC×GC é aumentar o poder de separação em relação à GC convencional. O aumento da resolução obtido na GC×GC está relacionado ao aumento da capacidade de pico da técnica,¹⁶¹ ou seja, ao número máximo de picos separáveis. Como são empregadas duas colunas, a capacidade de pico da técnica será o produto da capacidade de pico de cada coluna.^{162,163}

As duas colunas usadas na GC×GC, as quais apresentam fases estacionárias diferentes, são conectadas em série, e um dispositivo denominado modulador é situado entre elas. A primeira coluna tem dimensões convencionais (30 a 60 metros e 0,25 mm de diâmetro interno), enquanto a segunda é curta (de 1 a 2 metros e 0,10 a 0,18 mm de diâmetro interno). O modulador tem a função de coletar continuamente pequenas frações do eluato da primeira coluna, reconcentrá-las em uma banda estreita e reinjetá-las rapidamente na segunda coluna. Nesse processo, toda a amostra é submetida a dois mecanismos de separação (por isso o termo abrangente), sendo que, quanto mais diferentes os mecanismos de separação maior o poder de separação.^{162,164-166}

Devido ao processo de reconcentração da banda cromatográfica no modulador e também pelo fato de a segunda coluna ser curta (do tipo *fast GC*), a largura dos picos obtidos varia de 50 a 500 ms. É importante salientar que na GC×GC a largura dos picos é de 5 a 1000 vezes menor que na GC convencional. Infelizmente, o sistema de detecção de alguns cromatógrafos agás não é adequado para detecção de picos tão estreitos.¹⁶⁷ Dessa forma, os sistemas de detecção devem ter constante de tempo menor que 10 ms, e a taxa de aquisição dos dados deve ser de, pelo menos, 50 Hz, para que o pico cromatográfico seja detectado sem distorções. Além disso, o volume interno dos detectores deve ser o menor possível para evitar que dois picos previamente separados na coluna sejam novamente misturados no detector. Caso o volume interno do detector seja muito elevado, pode haver difusão dos analitos dentro da cela de medida, o que necessariamente alarga o pico. Esse tipo de alargamento é denominado alargamento extracoluna, o qual pode também ocorrer no injetor ou em outras conexões, como na união entre as duas colunas.¹⁶⁸

Alguns detectores, como os FID (*flame ionization detector*), e o MS com analisador por tempo de voo (TOF, *time of flight*), podem ser usados sem que nenhuma modificação seja feita. Outros detectores podem ser utilizados, porém a frequência de aquisição e o volume interno irão definir sua aplicabilidade. Os detectores de nitrogênio-fósforo (NPD, *Nitrogen Phosphorous Detector*), fotométrico de chama (FPD, *Flame Photometric Detector*), de captura de elétrons (ECD, *Electron Capture Detector*) e de condutividade térmica (TCD, *Thermal Conductivity Detector*) podem ser utilizados em GC rápida, pois são dotados de eletrônica rápida. Assim, os detectores mais empregados na GC×GC são o FID e o MS, além do μ -ECD.^{169,170}

Dentre os analisadores MS, o TOFMS é a melhor opção para GC×GC devido à alta frequência de aquisição desse detector: até 500 espectros de massas por segundo podem ser adquiridos.¹⁷⁰ Para picos da ordem de 100 ms, isso representa em torno de 50 pontos por pico. A elevada frequência de aquisição dos TOFMS permite monitorar picos extremamente estreitos, além de possibilitar a deconvolução dos espectros de massas de compostos coeluídos, a qual é feita por meio de softwares específicos. Por outro lado, o custo de um analisador TOFMS é significativamente maior que os outros MS. Além disso, quando o TOFMS é usado para a detecção em GC×GC, os arquivos de dados gerados são extremamente grandes, da ordem de GB, o que demanda o uso de computadores com alta velocidade de processamento e elevada memória interna.¹⁶²

Já os analisadores quadrupolares (qMS), que estão disponíveis em grande parte dos laboratórios, possuem algumas vantagens como o custo mais baixo de aquisição, ótima robustez, fácil operação e ótima compatibilidade com as bibliotecas de espectros de massa.¹⁷¹ Os qMS apresentam a velocidade de varredura fixa (Daltons s^{-1}) e, com isso, a taxa de aquisição dos qMS está relacionada com os modos com que ele pode ser operado: (i) no modo de varredura (*full scan*), uma grande faixa de razões massa/carga (40-400) é monitorada e, com isso, a taxa de aquisição do detector é de, tipicamente, 20 Hz; (ii) no modo de íons selecionados (SIM, do inglês *selected ion monitoring*), apenas algumas razões massa/carga são monitoradas e, dessa maneira, é possível atingir taxas de aquisição de 50 Hz.^{170,172-175}

Intensos estudos foram desenvolvidos para resolver o problema da velocidade de varredura para o analisador quadrupolar, a fim de melhorar a combinação de GC×GC com este tipo de analisador. Assim, há disponível comercialmente detectores qMS rápidos, com velocidade de 20.000 Daltons s^{-1} , sendo possível alcançar taxas de

aquisição de 50 Hz,¹⁶² isso corresponde a 20 pontos para um pico com largura de base de 400 ms. Dessa forma, a informação quantitativa é preservada e, além disso, é possível realizar a identificação dos compostos utilizando todo o espectro de massas.^{164,176-178}

2.4 BIOCHAR

O resíduo sólido proveniente da pirólise pode ser utilizado como combustível, devido ao seu alto poder calorífico, como adsorvente químico e, principalmente para a correção de solos.¹⁷⁹ Seus principais constituintes são o carvão (carvão orgânico chamado “char” ou “biochar”) e as cinzas (material inorgânico), originada pela transformação da biomassa em óxidos durante a queima. O primeiro registro de aplicação de biochar sob a forma de madeira carbonizada (carvão vegetal) foi descrito primeiramente na tradição médica sânscrita e depois empapiros egípcios. Escritos em sânscrito, que datam de cerca de 2.000 A.C., dizem como purificar a água impura, fervendo-a em vasos de cobre, exposição à luz solar e filtragem através do carvão vegetal.¹⁸⁰

O biochar é matéria-prima para produção de carvão ativado (CA), é empregado para melhoras nas propriedades do solo e também no sequestro de carbono na atmosfera.¹⁸¹ O grande tempo de permanência do carvão no solo, quando utilizado em plantações, faz dele um importante candidato para retirar CO₂ da atmosfera.¹⁵⁰ No Brasil é usado na siderurgia em substituição ao coque mineral para reduzir o óxido de ferro a ferro metálico. Atualmente, as 4 principais aplicações do biochar são: (a) nos mais diversos ramos da agricultura principalmente para remediação de solos contaminados;^{33,182-186} (b) na gestão de resíduos;^{187,188} (c) na mitigação das alterações climáticas e; (d) na geração de energia.^{35,189-192}

Uma aplicação nobre para o biochar é sua utilização para produção de CA, principalmente com a finalidade de agregar valor a um subproduto do processo de pirólise.³⁰

Durante a pirólise, muitos elementos são removidos pela decomposição do material e o produto formado estará com maior ou menor organização dos microcristalitos tipo grafite.¹⁹³ De maneira geral, quanto mais grafitico, melhor a organização dos microcristalitos e menos poroso deve ser o material.¹⁹³ Deve-se salientar também, que ocorre simultaneamente à carbonização, o parcial enchimento

dos interstícios livres da matriz carbonosa com resíduos orgânicos. Associado a este efeito está a produção predominantemente de macroporos, proporcionando um material carbonoso com menos poros e menor área superficial, sendo inapropriado para uso como material adsorvente.¹⁹⁴

2.5 CARVÃO ATIVADO (CA)

O CA é um termo usado para descrever materiais à base de carbono que possuem alta área superficial, uma estrutura interna porosa (consistindo de poros com distribuição de tamanho diversificada), bem como um amplo espectro de grupos funcionais oxigenados. Outra característica dos carvões ativados que atingiu uma importância significativa é a grande variedade de materiais, relatados na literatura científica, selecionados como material de partida para sua produção; uma vez que suas características físico-químicas, além do método de preparação, são responsáveis pelas propriedades de adsorção de carbono, micro-nanoestrutura, características texturizadas e as possíveis aplicações.^{195,196} O termo ativado refere-se ao material que teve uma alteração em uma de suas características físicas, como a porosidade, por exemplo. Estas características físicas são medidas a partir da área superficial e da distribuição do tamanho dos poros.¹⁹⁷⁻²⁰¹

Após a carbonização e ativação do material precursor, o carvão apresenta uma porosidade interna similar a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente. Esses túneis são responsáveis por interações físicas e químicas específicas com características intrínsecas do material adsorvente.²⁰²⁻²⁰⁴

Em geral, os carvões ativados são preparados através do tratamento com gases oxidantes, ou pela carbonização de materiais carbonosos, misturados com produtos químicos desidratantes, em condições específicas para desenvolver porosidade.^{192,205}

A ativação consiste na retirada de resíduos orgânicos que estejam obstruindo os poros, resultando em uma forma de carvão mais poroso e, por isso, com maior área superficial.^{198-201,206} Durante esse processo, deseja-se manter o controle das características básicas do material (distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície, resistência mecânica, etc.) de acordo com a aplicação que se deseja propor ao CA. Diferentes tamanhos de poros podem ser formados de

acordo com a temperatura, com o material de origem e com as condições de ativação. Há dois tipos de processo de ativação utilizados: ativação física e ativação química.²⁰⁷

Na ativação física o carvão é ativado mediante gaseificação parcial por CO₂ e/ou vapor de H₂O.²⁰⁸ Com a penetração das moléculas de vapor no interior dos microporos, o volume dos mesmos aumenta, aumentando deste modo a área superficial do carvão.²⁰⁹ A ativação física produz uma estrutura de poro tipo fenda bastante fina, tornando os carvões apropriados para o uso em processo de adsorção de gases; já a ativação química gera carvões com poros maiores, sendo mais indicados para adsorção em fase líquida.²¹⁰ Mesmo assim, no processo de fisissorção em fase gasosa, a estrutura microporosa pode desempenhar o papel mais importante, ao passo que para a adsorção seletiva em fase líquida, a natureza química da superfície pode determinar o desempenho da adsorção.

Em relação à ativação química, o material a ser ativado é impregnado com substâncias químicas, como o ácido fosfórico, hidróxido de potássio, cloreto de zinco, carbonato de potássio, dentre outros, e submetido ao aquecimento sob condições controladas de temperatura e pressão, geralmente condições mais brandas que as requeridas na ativação física.^{200,201,211} A ativação química pode alterar significativamente as características do carvão produzido.²¹²

O uso de hidróxidos de metais alcalinos apresenta algumas desvantagens, relacionadas geralmente com a sua ação corrosiva. Recentemente, o uso de carbonatos alcalinos como K₂CO₃ e Na₂CO₃ tem se mostrado uma opção ambientalmente mais sustentável, pois permite a produção de carvões ativados com elevadas áreas superficiais, além de gerar um menor impacto ambiental.²¹³

Pesquisas desenvolvidas na Universidade de Lisboa (Portugal), tem mostrado que o agente ativante K₂CO₃ pode ser usado para produzir carvões ativados com altas áreas superficiais.^{206,211,214-219} Além disso, autores de outros grupos de pesquisa têm utilizado K₂CO₃ como agente ativante para preparar carvões a partir de resíduos.^{213,220-}

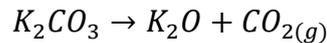
226

O aumento do volume microporoso no CA está relacionado com a quantidade de CO₂ e CO liberados durante o tratamento térmico e a quantidade de carbono consumida no meio reacional. O processo de ativação é tão mais eficaz quanto menor for a estabilidade térmica do carbonato na presença do carvão, visto que o K₂CO₃ é estável mesmo em temperaturas superiores a 700 °C. O óxido de potássio proveniente

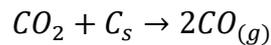
da decomposição do carbonato, e o próprio carbonato de potássio, em atmosfera inerte, são reduzidos pelo carbono a temperaturas entre 700 e 800 °C:^{201,202}

As reações químicas abaixo indicam as etapas do processo de ativação usando carbonato de potássio.^{227,228}

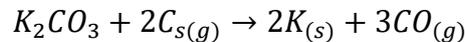
Reação 01: Termodegradação do Carbonato de Potássio



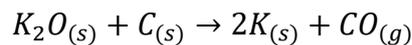
Reação 02: Formação de CO: Redução do Dióxido de Carbono com Carbono sólido



Reação 03: Formação de CO: Redução do Carbonato de Potássio com o Carbono sólido



Reação 04: Formação de CO: Redução do Óxido de Potássio com o Carbono sólido



Carvão ativado (CA) é o adsorvente mais popular e amplamente utilizado no tratamento de águas residuais em todo o mundo.²⁰⁵ Propriedades como elevada área superficial, alta reatividade, altas taxas de adsorção, afinidade com uma ampla gama de compostos bem como a fácil regeneração dos mesmos, tornam-no particularmente adequados para esse fim.^{39,229}

Além da superfície física de um CA, a química da superfície de um carvão é outro fator muito importante. Em sua estrutura estão quimicamente ligados uma quantidade apreciável de heteroátomos, como oxigênio, além de componentes inorgânicos. Na base da estrutura se encontram os átomos de carbono insaturados, possuindo altas concentrações de elétrons π (π), que exercem forte papel na quimissorção dos átomos de oxigênio, que representam forte influência na superfície química do carvão, sendo adsorvidos fisicamente ou quimicamente.²³⁰

Assim, a superfície química de um CA depende basicamente do teor de oxigênio funcional e do seu conteúdo de heteroátomos. A superfície do CA pode apresentar grupos funcionais tanto de caráter ácido, como de caráter básico. A presença (ou ausência) destes grupos funcionais irá determinar a carga da superfície e seu nível de hidrofobicidade.^{231,232} Segundo Bohem,²³³ os ácidos estão associados a superfícies com grandes quantidades de oxigênio e possuem a propriedade de troca de

ânions, ao passo que, superfícies com baixas quantidades de oxigênio são responsáveis por características básicas e efetuam trocas de cátions.²³³

Quando um carvão é imerso numa solução aquosa, desenvolve uma carga superficial que é resultado da dissociação dos grupos superficiais e/ou da adsorção de íons da solução. Portanto, o pH de uma mistura aquosa de carvão constitui um bom indicador da natureza dos grupos funcionais presentes na superfície do carvão.^{232,234}

O uso de recursos lignocelulósicos e biomassa de resíduos teve um impulso importante nos últimos anos. A produção de CA a partir de biomassa tem muitas vantagens: os precursores são diversos, abundantes e renováveis; a síntese é um processo relativamente simples devido à alta reatividade da biomassa; e contribui para diminuir os custos de eliminação de resíduos e o impacto negativo para o meio ambiente.^{195,235} No entanto, uma das vantagens mais significativas do uso de materiais renováveis e de resíduos (derivados de resíduos de culturas agroindustriais e resíduos municipais) reside na possibilidade de obter materiais funcionais, como eletrodos,²³⁶ catalisadores,²³⁷ fertilizantes,²³⁸ agentes de calagem e neutralização²³⁹ e adsorventes de certos elementos presentes na água e no ar.²⁴⁰

Apesar da grande variedade de aplicações, os carvões ativados apresentam algumas desvantagens como o alto custo, devido às perdas durante o processo de recuperação do adsorvente; não-seletividade, ineficácia de certos tipos de sorbatos, devido principalmente a regeneração não linear dos carbonos saturados que, em geral, decorrem da perda da capacidade de adsorção. Estes aspectos desfavoráveis são as principais razões para conduzir pesquisas sobre a obtenção de carvões ativados a partir de materiais precursores como resíduos agrícolas de composição lignocelulósica e de custo reduzido.²⁴¹⁻²⁴³

2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE BIOMASSAS E CARVÕES ATIVADOS

2.6.1 Teor de voláteis

A avaliação realizada através da chamada análise imediata fornece importantes parâmetros na predição da qualidade tanto da biomassa, como do biochar e do CA. O teor de matéria volátil determina a facilidade de ignição, a estabilidade da chama e a velocidade de combustão. Um alto teor de voláteis facilita a ignição e a combustão do material. Quando o carvão é aquecido em uma atmosfera inerte ou sob vácuo, a temperaturas acima de 350 °C, sua estrutura molecular começa a se decompor. Os produtos de decomposição são de baixo peso molecular, deixando um resíduo rico em carbono fixo e matéria orgânica. Nas biomassas, o fator que influencia o teor de voláteis é a natureza do material, enquanto no biochar e no CA, são a temperatura de carbonização, a taxa de aquecimento e a composição química da biomassa de origem.^{244,245} A análise de voláteis já é reconhecida para caracterizar amostras de biomassas, biochar ou CA. Contudo, para as matérias primas abordadas nesse trabalho, não há muitos trabalhos que utilizam essa técnica para caracterização das amostras.²⁴⁶⁻²⁵⁰

2.6.2 Teor de Cinzas

A determinação do teor de cinzas pode ser um indicador da quantidade de sais minerais e possíveis adulterações do material com compostos inorgânicos. Pode-se obter também parâmetros cinéticos através de métodos de cálculos adequados, pelo aquecimento a altas temperaturas.^{251,252} O teor de cinzas de algumas biomassas como a fibra de coco,^{247,253-255} pele de prata,²⁵⁶ palha^{249,257} e bagaço^{250,258-262} de cana-de-açúcar já foi relatado na literatura, mostrando a importância dessa análise em biomassas agroindustriais. Há ainda, relatos de análise do teor de cinzas para biochar^{247,248,250,259,260,263} e CA^{246,256,264} oriundos destas mesmas biomassas.

2.6.3 Teor de carbono fixo

Carbono fixo é definido como a quantidade de carbono que fica retida em determinado material quando este é aquecido sob atmosfera inerte ou sob vácuo, em condições controladas, aproximadamente a 350 °C. Nestas condições, a estrutura

molecular se decompõe formando produtos de baixo peso molecular, liberando a matéria volátil. Se este aquecimento é feito entre 700 e 1000 °C, em condições também controladas e em presença de oxigênio, ocorre ignição de toda matéria carbonosa, tendo como resíduo a matéria mineral. A diferença entre a matéria seca total, a matéria volátil e a matéria mineral é o teor de carbono fixo. O teor de carbono fixo está diretamente relacionado com o poder calorífico e com a estrutura aromática do carvãoativado. A quantidade de carbono fixo é reflexo da porcentagem de lignina presente no material de partida.²⁴⁵

2.6.4 Análise elementar

A análise elementar é utilizada para determinar os teores de elementos químicos como carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN), sempre em base seca. Durante o processo ocorre a combustão da amostra em atmosfera de oxigênio puro e, os gases produzidos (N₂, CO₂, H₂O) são transportados por corrente de hélio e detectados em TCD.²⁶⁵⁻²⁶⁷

O desempenho de biocombustíveis sólidos está relacionado à composição de biomassa que inclui dentre outros fatores, o conteúdo carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio. As características da biomassa variam significativamente entre os tipos de biomassa, as condições climáticas e a localização geográfica, constituindo assim, importantes parâmetros para avaliar a composição do material lignocelulósicos. A caracterização de biomassas ou biochars por essa técnica é feita para entender o seu potencial uso como combustível sólido. O uso dessa técnica para caracterização de biomassas agroindustriais (tais como fibra de coco, palha e bagaço de cana), biochar e CA já é relatado na literatura por diferentes grupos de pesquisa.^{247-249,256,258,260,263,268-276}

2.6.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica monitora a variação de massa da amostra em relação ao tempo ou a temperatura, em uma taxa definida de aquecimento. As medidas de massa são feitas em atmosfera oxidante ou inerte (N₂). As principais técnicas termo analíticas são a termogravimetria (TGA, do inglês *Thermogravimetric Analysis*) e termogravimetria derivada (DTG, do inglês *Derived Thermogravimetry*).²⁷⁷ A caracterização da matéria-prima da biomassa através do TGA/DTG pode prever o seu

comportamento térmico e indicar as condições adequadas de processos tais como a pirólise, considerando, nesse caso, a temperatura a ser usada.²⁷⁸ A importância da TGA/DTG é respaldada pelos inúmeros trabalhos encontrados na literatura para diversas biomassas^{246,248,151,274,279-281} mostrando, principalmente, a decomposição de seus constituintes.

2.6.6 Isotermas de Adsorção de Nitrogênio – Brunauer Emmet Teller (BET)

O método BET é utilizado para avaliar a porosidade de um sólido, obtendo-se a área superficial total por unidade de massa. A equação BET foi desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller,²⁸² obtendo-se o volume da monocamada através do volume do gás adsorvido a uma determinada pressão. O método pode ser explicado através da teoria das multicamadas: o equilíbrio que se estabelece entre a fase gasosa e a fase adsorvida conduz a uma distribuição de porções da superfície cobertas por um número de moléculas que pode variar de zero ao infinito, sendo esta distribuição uma função da pressão de equilíbrio. Considera-se que a formação das multicamadas é equivalente à condensação de adsorvato líquido sobre a superfície. O gás mais utilizado para essa determinação é o N₂, entretanto Ar e He também podem ser utilizados.^{283,284} Também pode-se investigar o tamanho de poro, seu volume e o diâmetro médio, através do método BJH (Barret, Joyner e Halenda).²⁸⁵ O método BJH é baseado no modelo de condensação capilar desenvolvido por Cohan,²⁸⁶ o qual se baseia na existência de uma camada adsorvida na parede do poro preenchido com o adsorbato condensado e esvaziado.

Apesar de sua eficiência, cabe salientar que o modelo BJH considera o formato dos poros como sendo cilíndricos. Em função dessa limitação, pode-se utilizar o modelo DFT (Teoria de Densidade Funcional) como uma alternativa para análise da distribuição de tamanho de poros. Seaton et al. (1989)²⁸⁷ foram os primeiros a aplicar o modelo DFT para a determinação do tamanho de poro e distribuição de isotermas de adsorção.²⁸⁸ O uso da equação de BET para cálculo da área superficial de carvões ativados é relatado para mostrar a eficiência do processo de ativação do carvão e sua viabilidade. Trabalhos encontrados na literatura com o uso de biomassas agroindustriais (principalmente fibra²⁷² e casca^{248,289,290} de coco, resíduos^{246,291} e grãos²⁷⁴ de café e bagaço de cana^{260, 264,292}) mostram uma variabilidade de áreas

superficiais obtidas, entre 221 e 1650 m² g⁻¹, as quais são afetadas principalmente pela origem da biomassa e pelo processo de ativação.

2.6.7 Difração de Raios-X (XDR)

A Difração de Raios X (XDR, do inglês *X Ray Diffraction*) é um fenômeno de espalhamento da radiação eletromagnética, provocada pela interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material. É utilizada principalmente para estudar os efeitos causados pelo material sobre o feixe de radiação, como também determinar experimentalmente a estrutura cristalina do material. Materiais cristalinos têm uma estrutura altamente organizada, em contraposição aos materiais amorfos.²⁹³ Para a interpretação dos resultados, há softwares e aplicativos que se propõem a resolver as diferentes etapas relacionadas à determinação e ao refinamento de estruturas cristalinas. Dentre os principais softwares destacam-se o *Collaborative Computational Project Number 14*, o *Dissemination of IT for the Promotion of Materials Science (DoITPoMS)* e *Wolfram Library Archive for Crystallography*.²⁹⁴ Nos trabalhos com CA essa técnica é utilizada para verificar a existência ou não de grupos químicos organizados (forma cristalina).^{248,289,295}

2.7 APLICAÇÕES DO CARVÃO ATIVADO COMO ADSORVENTE ANALÍTICO

O CA apresenta características como alta área superficial, textura porosa e química superficial únicas, que o torna um material passível de ser utilizado em inúmeras aplicações. Na **Figura 8**, são descritas as aplicações mais comuns de carbonos ativados, de 1995 a 2016, de acordo com a base de dados Scopus. Pode-se observar a predominância do uso na adsorção de metais, corantes, gases e compostos orgânicos voláteis (VOCs).

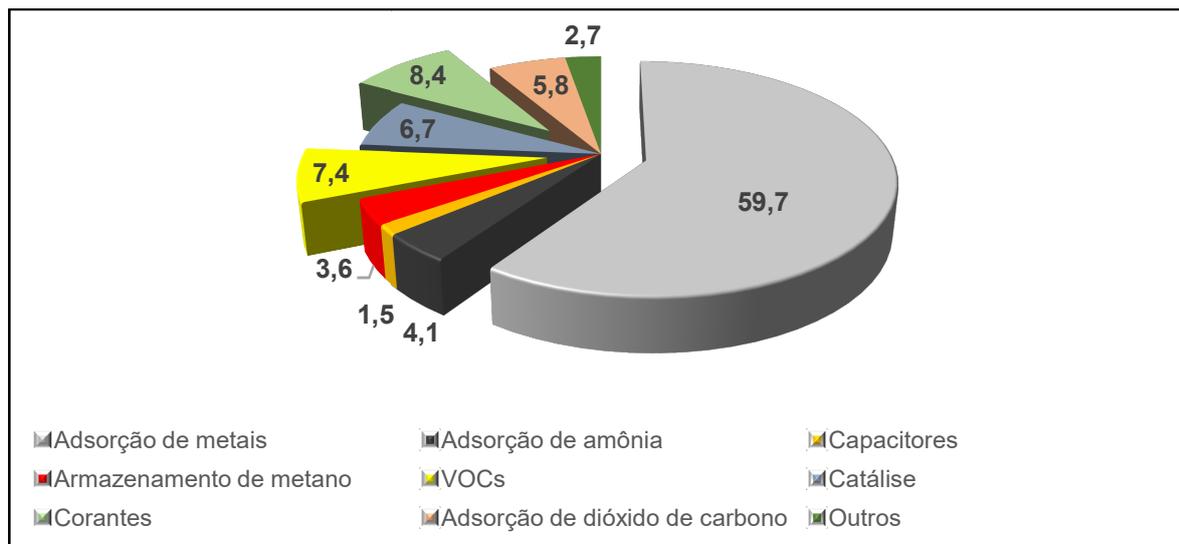


FIGURA 8: Percentual das aplicações mais comuns de carvões ativados de 1985 a 2016. Adaptado de González-García.¹⁹⁵

Como adsorvente, há relatos do uso de CA na remoção de metais de meios aquosos tais como: cobre,²⁹⁶ níquel,²⁹⁶ chumbo,^{297,298} cromo,^{297,299} mercúrio,^{300,301} cádmio,³⁰² e manganês,³⁰³ corantes: azul de metileno,³⁰⁴⁻³⁰⁶ laranja de metila,³⁰⁷ vermelho de metila,³⁰⁴ verde de maliquita,³⁰⁸⁻³¹⁰ ácido vermelho³¹¹; gases: CH₄,^{312,313} CO₂^{314,315} e H₂,^{316,317} além de compostos orgânicos voláteis (VOCs): fenol,³¹⁹ formaldeído,²⁴⁶ benzeno,³²⁰ tolueno,³²⁰ hexano,³²¹ triclorofenol,³²² e compostos orgânicos nitrogenados.^{323,324}

2.8 Importância tecnológica e ambiental do cobre

O cobre é um dos metais mais antigos da civilização mundial. O mais antigo objeto de metal feito à mão descoberto até agora é de cobre, e foi encontrado no norte do Iraque datado de 9500 anos A.C. Para se ter uma idéia de sua importância, dos quatro últimos e importantes períodos que marcam o progresso da humanidade para a vida moderna, um leva o seu nome (o Período Calcólico ou Período do cobre) e outro pode ser lembrado a partir da sua liga (Idade do Bronze). A posse e o domínio da tecnologia do cobre representavam nos povos da Antiguidade a riqueza e o poder. Durante a Idade Média o cobre continuou a ter seu grau de importância. Na atualidade, o cobre mantém sua relevância para o homem, graças às suas características que lhe conferem diversidade de aplicações no desenvolvimento tecnológico industrial.³²⁵

Atualmente, um dos problemas mais sérios que afetam o meio ambiente é a poluição química de natureza inorgânica, decorrente dos despejos residenciais e

industriais. A poluição aquática, uma das mais sérias, provoca mudanças nas características físicas, químicas e biológicas das águas, as quais interferem na sua qualidade, impossibilitando o seu uso para o consumo humano.³²⁶ As principais fontes de poluição por metais pesados são provenientes dos efluentes industriais, de mineração e das lavouras. Embora alguns metais sejam biogénicos, isto é, sua presença é essencial para permitir o funcionamento normal de algumas rotas metabólicas, a maioria dos metais pesados, se ingeridos em concentrações demasiadas, são venenos acumulativos para o organismo.

Mesmo em concentrações reduzidas, os cátions de metais pesados, uma vez lançados num corpo receptor, ao atingirem as águas de um estuário sofrem o efeito denominado de Amplificação Biológica. Isso ocorre em virtude desses compostos não integrarem o ciclo metabólico dos organismos vivos, sendo neles armazenados e, assim, sua concentração é extraordinariamente ampliada nos tecidos dos seres vivos que integram a cadeia alimentar do ecossistema.³²⁷ Devido à alta permeabilidade da placenta, o feto também sofre todos os males da intoxicação por metais pesados.³²⁶

As formas em que os metais encontram-se em solução, determinam o tratamento específico a ser escolhido ou a adaptação de um tratamento convencional.³²⁷ A remoção dos metais pesados presentes em efluentes industriais pode ser feita por meio de diversos processos, tais como precipitação por via química,³²⁶ osmose reversa,³²⁶ adsorção em CA³²⁶ ou alumina³²⁷ e oxi-redução.³²⁷

Os metais pesados presentes nos efluentes industriais reduzem a capacidade autodepurativa das águas, devido à ação tóxica que eles exercem sobre os microorganismos. Esses microorganismos são os responsáveis pela recuperação das águas, através da decomposição dos materiais orgânicos que nelas são lançados. Com isso, ocorre um aumento na demanda bioquímica de oxigênio (DBO), caracterizando um processo de eutrofização. O meio mais usual de contaminação por metais pesados é através da descarga de efluentes não tratados em rios ou lagos.³²⁶

Há vários relatos na literatura que mostram a eficiência de materiais porosos, como CA, para remoção de cobre de matrizes aquosas. Na **Tabela I** são listados os principais trabalhos que utilizaram CA para extração de cobre em matrizes aquosas.

Tabela I: Principais trabalhos que mostram a utilização de CA para extração de cobre de matrizes aquosas.

Biomassa original	Técnica de análise	Capacidade de adsorção (mg g ⁻¹)	Referência
Gramma	AAS	15,7-20,0	Regmi, 2012 ³¹⁶
Macroalgas	ICP	75,1	Kim, 2015 ³¹⁷
Lascas de madeira	AAS	24,1	Runtti, 2014 ³¹⁸
Biochar modificado	AAS	73,3	Deng, 2017 ³¹⁹
Gramínea (<i>giant Miscanthus</i>)	ICP-OES	5-7	Shim, 2015 ³²⁰
Feijão-mungo	AAS	19,5	Rao, 2009 ³²¹
Casca de avelã	AAS	58,0	Dermibas, 2009 ³²²
Fibra de figueira	UV-VIS	17,5	Gupta, 2013 ³²³
CA comercial	AAS	140,0	Mahaninia, 2014 ³²⁴
Bagaço de uva	UV-VIS	43,5	Demiral, 2016 ³²⁵
Ossos bovinos	AAS	19,0	Moreno-Piraján et al., 2010a ³²⁸
Ossos bovinos	AAS	35,4	Moreno-Piraján et al., 2010b ³²⁹
Casca de mandioca	AES	55,5	Moreno-Piraján et al., 2010c ³³⁰

2.9 DESAFIOS DESTE TRABALHO

A partir das informações apresentadas, o presente trabalho visa aproveitar o biochar produzido como subproduto da pirólise (onde o produto principal é o bio-óleo que também será caracterizado) de resíduos de biomassas agrícolas brasileiras para a produção de carvões ativados de alta qualidade. Este biochar se constitui no resíduo sólido do processo, ainda sem uma aplicação nobre. Serão desenvolvidas técnicas de ativação e de caracterização do produto visando o seu melhoramento e utilização como adsorvente na remoção de sais de cobre em matrizes aquosas. O bio-óleo será caracterizado por GC×GC/qMS para avaliar sua possível utilização como precursor na indústria química, sugerindo-se, assim, uma aplicação integrada destes resíduos com uma visão integrada de biorrefinaria.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 BIOMASSAS

3.1.1 Fibra de coco verde (FCV)

Amostras de coco verde foram cedidas pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA/SE). A coleta foi realizada na região dos Tabuleiros Costeiros no km 24 da rodovia SE 100 localizada no município de Itaporanga d'Ajuda, 29 km ao sul de Aracaju/SE. A seguir, na **Figura 9(a)** pode-se visualizar o georreferenciamento da região de coleta da amostra. Foram coletados 60 frutos, em um período de maturação entre 7 e 8 meses.

O coco verde, após a retirada de toda a água de coco, foi processado utilizando um moinho industrial localizado na EMBRAPA, submetido à secagem à sombra até alcançar, aproximadamente, um teor de 10% de umidade. Depois de secas, as amostras foram armazenadas em recipientes adequados para, posteriormente serem usadas diretamente no processo de pirólise.

3.1.2 Resíduo da indústria de café (pele de prata - RIC)

O resíduo da indústria de café foi cedido por uma empresa de beneficiamento de café do interior do estado de Sergipe (Indústria de Alimentos Marata, SE). Foram coletadas amostras diretamente da linha de produção da indústria. Esse resíduo já estava separado dos grãos do café (retirados após o processo de torra dos grãos) e pronto para ser enviado a seu destino final. A indústria mencionada recebe e industrializa cafés de diferentes regiões do Brasil, não sendo possível determinar a exata procedência do café gerador do resíduo usado. Depois de seco em estufa por 2 h, a pele de prata foi armazenada em recipiente adequado e, posteriormente usada diretamente no processo de pirólise.

3.1.3 Palha de cana-de-açúcar (PC)

A PC foi coletada no município de Capela, aos arredores da Usina Taquari, 60 Km ao norte de Aracaju/SE. A **Figura 9(b)** mostra o georreferenciamento da região de coleta das amostras.

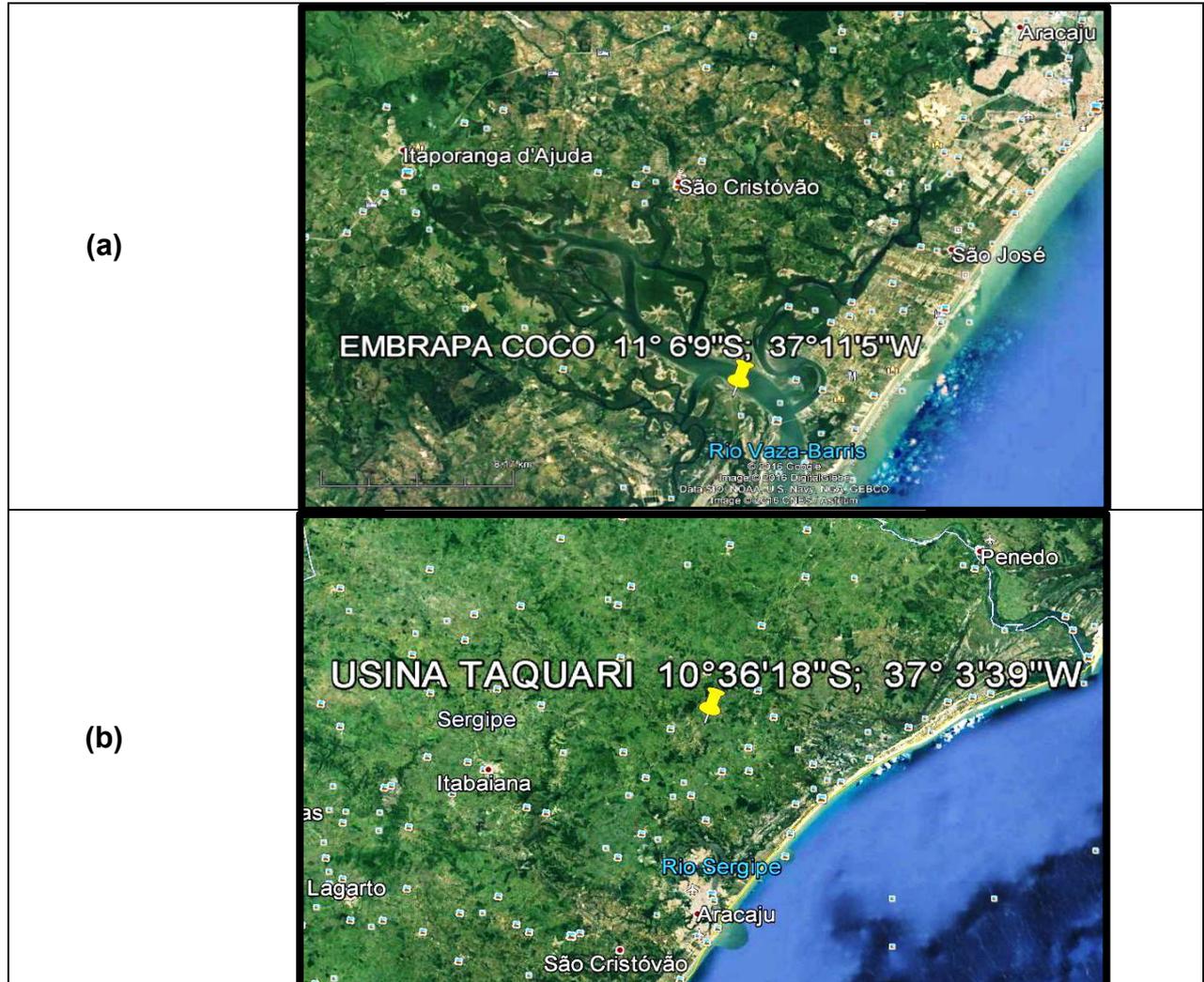


Figura 9: Imagem ilustrativa do georreferenciamento da região da coleta das amostras defibra coco verde **(a)** e de cana-de-açúcar **(b)**.

As palhas de cana-de-açúcar foram coletadas de 15 caules de cana-de-açúcar e a secagem foi realizada à temperatura ambiente, à sombra, até alcançar aproximadamente 10% de umidade. Após, as palhas foram cortadas (aproximadamente 3 cm de comprimento) e armazenadas para posterior uso no processo de pirólise.

3.1.4 Bagaço de cana-de-açúcar(BC)

Foram coletados 15 caules de cana-de-açúcar na mesma região descrita na coleta da amostra PC (**Figura 9 (b)**). Os caules foram moídos e prensados com o intuito de reproduzir o processo de prensagem da indústria no momento do beneficiamento da cana-de-açúcar. Após, o bagaço foi seco à sombra até umidade de aproximadamente 10% e, armazenado para posterior uso no processo de pirólise.

3.2 Abreviaturas das amostras

Para facilitar o entendimento do trabalho, as amostras anteriormente descritas foram designadas com as abreviaturas a seguir (**Tabela II**):

Tabela II: Nomenclatura das amostras usadas neste trabalho.

Amostra	Abreviatura usada
Fibra de coco verde	FCV
Resíduo da indústria do café	RIC
Palha de cana-de-açúcar	PC
Bagaço de cana-de-açúcar	BC
Bio-óleo da fibra de coco verde	BOFCV
Bio-óleo da indústria do café	BORIC
Bio-óleo da palha de cana-de-açúcar	BOPC
Bio-óleo do bagaço de cana-de-açúcar	BOBC
Biochar da fibra de coco verde	BFCV
Biochar do resíduo da indústria do café	BRIC
Biochar da palha de cana-de-açúcar	BPC
Biochar do bagaço de cana-de-açúcar	BBC
Carvão ativado da fibra de coco verde	CAFCV
Carvão ativado do resíduo da indústria do café	CARIC
Carvão ativado da palha de cana-de-açúcar	CAPC
Carvão ativado do bagaço de cana-de-açúcar	CABC

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS

3.3.1 Determinação do teor de cinzas

O conteúdo em cinzas das biomassas foi determinado através da massa do resíduo obtido após a combustão das amostras ao ar, de acordo com o procedimento adaptado da Norma Espanhola UNE 32 111 de Outubro de 1995.³³¹

A determinação da perda de massa das amostras foi realizada numa balança analítica (Mettler, AE 240) com precisão 0,01 mg. Os ensaios foram realizados num forno de mufla Nabertherm modelo L 5/11 com circulação de ar. Para essa determinação, colocou-se cerca de 100 mg de biomassa em uma navícula de quartzo e secou-se a amostra durante a noite, numa estufa com ventilação a 105 °C.

A navícula com a amostra seca foi introduzida no forno em atmosfera de ar para combustão completa da matriz carbonácea. O aquecimento foi realizado em etapas, iniciando à temperatura ambiente. Nos primeiros 10 min a temperatura aumentou até 500 °C, mantendo nessa temperatura durante 30 min, após, houve novo aquecimento chegando a 815 °C em 15 min., permanecendo nessa temperatura por 2,5 horas. A amostra foi retirada do forno e guardada num dessecador até atingir a temperatura ambiente e finalmente pesada. O conteúdo em cinzas foi determinado com base na massa seca de biomassa e na massa do resíduo após a combustão ao ar. O conteúdo em cinzas corresponde à média dos resultados obtidos em três ensaios experimentais.²¹⁶

3.3.2 Análise elementar (CHN)

As análises de CHN foram realizadas na biomassa bruta seca (para todas as biomassas estudadas). O equipamento usado foi um Analisador Elementar da Thermo Finnigan Modelo Flash EA 1112 (Milão, Itália), que fez a rápida combustão das amostras, depois de serem pesadas em cápsulas de estanho (aproximadamente 10 mg de amostra) e introduzidas no reator de combustão a 900 °C, através do injetor automático MAS 200R. Após a combustão, os gases resultantes foram fracionados em uma coluna cromatográfica e conduzidos aos detectores para determinação da composição de C, H e N. O relatório completo das análises foi gerado pelo software Eager 300. O tempo total de análise foi de 12 min.

- Determinação de C, H, N. - Precisão: < 0,3 %. - Reprodutibilidade: < 0,2%.

3.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A TGA foi empregada para analisar o comportamento térmico da amostra frente ao aumento da temperatura, para assim avaliar a degradação dos constituintes

da amostra. Neste trabalho a TGA foi empregada para observar o comportamento pirólítico das amostras, visando determinar a faixa de temperatura em que ocorre a degradação dos principais constituintes orgânicos das biomassas. Para a TGA foi utilizado o equipamento SDT Q600 V20.9 Build 20 acoplado a um espectrômetro de infravermelho Nicoletti 6700 THERMO (Itália), operando a uma taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, a partir de uma temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob um fluxo de N_2 de $25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, em cadinho de platina. A quantidade de amostra utilizada foi de, aproximadamente, 7,0 mg.

3.4 PIRÓLISE DAS BIOMASSAS

3.4.1 Descrição do Sistema de Pirólise

Para a pirólise foi usado um pirolisador em escala Laboratorial Modelo SDSLL, da BOWARE, Campinas, Brasil, instalado nos laboratórios do NUESC (Núcleo de Estudos Coloidais) da Universidade Tiradentes (UNIT), em Aracaju, Sergipe, conforme **Figura 10**. O pirolisador é composto por um forno com dispositivo de volatilização de sólidos e líquidos, três condensadores e uma bomba a vácuo com um sistema em centrífuga que facilita a condensação de compostos mais voláteis (condensação da "névoa" que é formada no processo pirólítico).

O forno opera com altas taxas de transferências de calor em um espaço anelar (formato que facilita o aquecimento uniforme da amostra) dentro do reator móvel, onde a biomassa sofre o processo de pirólise. A taxa de aquecimento pode ser controlada entre dois níveis definidos pela potência das resistências que variam entre 3.000–6.000 W. O espaço para acondicionar a biomassa possui 2 cm de espessura e 25 cm de profundidade tendo capacidade máxima de 250 g. O fluxo de calor ocorre a partir de duas regiões do forno: **1)** da parte interna do anel até o centro e, **2)** da superfície externa até o centro, favorecendo assim a transferência de calor de maneira uniforme e contínua para toda biomassa presente no reator. Os condensadores estão posicionados em sequência, antes da bomba a vácuo, sendo que um último condensador foi adaptado ao final do sistema para melhorar a eficiência de condensação de vapores.

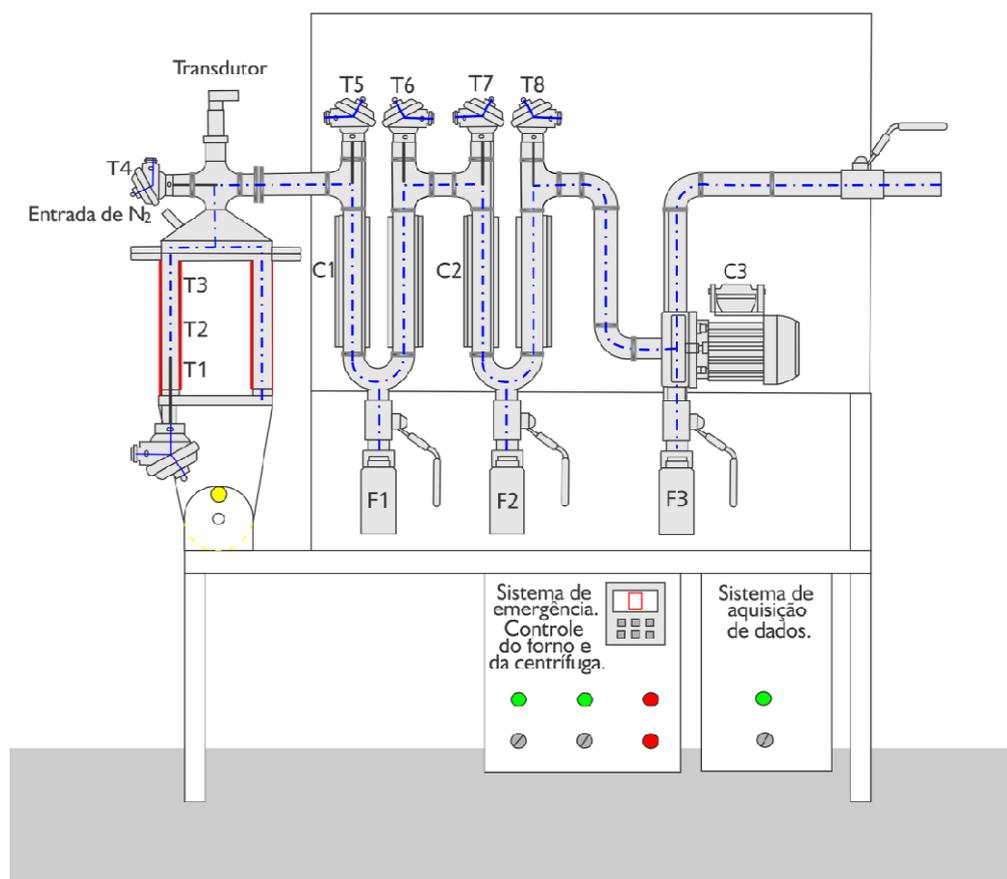


Figura 10: Esquema do pirolisador usado no trabalho composto por um reator, um transdutor de pressão, termopares do tipo K (T1 ao T8), condensadores (C1 e C2 usados com uma mistura de água e etilenoglicol a baixas temperaturas e C3 com centrífuga), frascos coletores (F1 a F3), sistema de emergência, sistema de controle de forno e centrífuga e sistema de aquisição de dados. (Fonte: adaptado de Bispo, 2014).³³²

Um banho termostático (Marconi modelo MA-184), com variações de temperaturas de -10 a 100 °C, utilizando uma mistura de água e etileno glicol, foi conectado a estes condensadores para manter a temperatura baixa o suficiente para condensar os vapores formados. As medidas de temperatura foram realizadas na entrada e na saída de cada condensador usando termopares tipo K, simples e multipontos. A pressão foi medida no interior do reator através de um transdutor de pressão. As resistências elétricas apresentam controladores de temperatura que possibilitam mudar a taxa de aquecimento do processo de pirólise. A aquisição de dados foi realizada usando o software FieldChart, que é apropriado para monitorar *on-line* as variáveis temperatura e pressão do processo. Este software permite ainda a criação de gráficos e tabelas, além da exportação de dados para sua análise.

3.4.2 Processo pirolítico

O procedimento experimental foi baseado no trabalho de Bispo et al. 2017.³³² Foram usadas 150 g de amostra para FCV e RIC e 100 g de amostra para PC e BC. Essa diferença nas massas foi devido à quantidade de biomassa disponível para realização dos experimentos. Os parâmetros experimentais para todas as biomassas foram os mesmos e as pirólises foram realizadas em triplicata. A temperatura dos condensadores ficou em torno de 1°C durante o processo.

Após alimentar o reator com a biomassa, abre-se a válvula do nitrogênio durante 15 minutos para garantir a saturação do sistema com nitrogênio. Posteriormente, liga-se o sistema de aquisição de dados e as resistências juntamente com a bomba avácuo para o início do processo. A pirólise inicia à temperatura ambiente e aumenta a temperatura a uma taxa de 20 °C min⁻¹ (potência das resistências de 6000 W) até a temperatura de 700 °C. O fluxo de nitrogênio (99,9% de pureza - Linde gases) usado foi de 40 mL min⁻¹. O processo de aquecimento dura aproximadamente 35 minutos e a temperatura e a pressão são monitoradas ao longo da pirólise. Para limpeza do sistema usa-se acetona p.a., sendo o resíduo seco dessa lavagem usado para cálculo de rendimento global do processo. Após chegar à temperatura final de pirólise os produtos obtidos são reservados e as amostras de bio-óleo são secas a peso constante para a determinação do rendimento do processo.

3.4.3.1 Rendimento dos produtos

O rendimento em biochar, bio-óleo e voláteis é calculado considerando a massa inicial de biomassa utilizada e a massa de cada fração após o processo pirolítico:

Equação 01: Cálculo do rendimento em biochar

$$\text{Rendimento do biochar (\%)} = \frac{\text{massa de biochar}}{\text{massa inicial de biomassa}} \times 100$$

Equação 02: Cálculo do rendimento em bio-óleo bruto

$$\text{Rendimento bruto do bio-óleo (\%)} = \frac{\text{massa de produto líquido (fase aquosa + fase oleosa)}}{\text{massa inicial de biomassa}} \times 100$$

Esses cálculos consideram a massa de bio-óleo bruto, não sendo descontada a quantidade de fase aquosa presente junto ao bio-óleo. É necessário salientar que

essas medidas apresentam erros inerentes ao processo, visto que, devido às características do bio-óleo, parte deste fica retido nas paredes do reator o que acarreta uma subestimação dos resultados obtidos.

Equação 03: Cálculo do rendimento em compostos voláteis

Rendimento dos voláteis (%)

$$= \frac{\text{massa inicial de biomassa} - \text{massa de bio óleo (água)} - \text{massa de biochar}}{\text{massa inicial de biomassa}} \times 100$$

O cálculo do rendimento em voláteis considera a diferença da biomassa inicial pela massa dos outros dois produtos obtidos no processo: o bio-óleo (+ água) e o biochar, ou seja, nesse cálculo, além dos voláteis formados, são consideradas todas as possíveis perdas que ocorrem durante o processo.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS BIO-ÓLEOS

3.5.1 Extração líquido-líquido

Os bio-óleos brutos foram submetidos a um processo de separação da fase aquosa e fase orgânica, por meio de extração líquido-líquido. Para o procedimento foi utilizado um funil de decantação, ao qual foram adicionados 3 mL da amostra bruta de bio-óleo e 5 mL de diclorometano (DCM, grau p.a. Merck ou equivalente, previamente destilado) após a agitação por 1 minuto a amostra foi decantada e separado a fase orgânica da aquosa. Este procedimento foi realizado três vezes para garantir a retirada de todo o material orgânico extraível da água, restando na água residual apenas os materiais muito solúveis em água (provavelmente açúcares) e não solúveis no solvente orgânico usado. Para retirada da umidade remanescente, foi usado sulfato de sódio anidro (grau p.a., Merck ou equivalente). As extrações foram realizadas em triplicata e as amostras foram evaporadas em capela e armazenadas sob refrigeração para posterior análise.

3.5.2 Cromatografia em fase gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas com analisador quadrupolar (GC×GC/qMS)

Para a análise cromatográfica utilizou-se um cromatógrafo a gás acoplado a um detector de espectrometria de massas com analisador quadrupolar QP2010 sistema Plus (Shimadzu, Tóquio, Japão), equipado com um modulador ZX1-GC×GC (Zoex, Houston, Texas, EUA) que utiliza gás frio o qual é arrefecido por nitrogênio líquido e gás quente que é aquecido pelo próprio forno. O Nitrogênio Líquido, o gás Nitrogênio UP (99,99%) e o Hélio (UP, 99,999%) usado com o gás de arraste foram fornecidos pela White Martins, Aracaju, SE).

O volume de extrato injetado foi de 1 μL no modo de injeção *splitless* realizado em injetor automático AOC 20i (Shimadzu, Japão). Foi utilizada uma coluna capilar OV-5 (5% fenil, 95% polidimetilsiloxano), com 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de fase estacionária, adquirida da Agilent Technologies - J&W Scientific (Palo Alto, CA, EUA). Na segunda dimensão foi usada uma coluna OV-17 (50% fenil e 50% metil-poli-siloxano) com 2,0 m de comprimento, 0,18 mm de diâmetro e 0,18 μm de espessura de fase estacionária (J & W Scientific, Agilent Technologies, EUA). O gás de arraste utilizado foi hélio UP (99,999%) com um fluxo de 1,0 mLmin^{-1} . As temperaturas do injetor, da interface e da fonte de íons foram mantidas a 280 °C e a energia de ionização por impacto eletrônico empregada foi 70 eV. A voltagem da multiplicadora de elétrons foi de 0,82 kV. O modo de análise adotado foi o de varredura de espectro total para cada pico (SCAN) com varredura de 45 a 500 Da., correspondendo a 52 Hz de frequência de aquisição.

Devido à otimização dos métodos cromatográficos, para as amostras BOFCV e BORIC a rampa de temperatura usada foi: temperatura inicial de 40 °C (permanecendo por 1 min), aquecimento de 3 °C min^{-1} até 280 °C. Para as amostras BOPC e BOBC, foi utilizado temperatura inicial de 40 °C (permanecendo por 5 min), aquecimento de 5 °C min^{-1} até 300 °C (permanecendo por 20 min). O período de modulação empregado foi de 5 s, com um período de jato quente de 20% do período de modulação (0,275 s). O processamento dos dados obtidos por GC×GC/qMS foi realizado pelo programa GC Image (ZOEEX Corporation, Houston, Texas, EUA).

3.5.2.1 Identificação e análise de dados

A identificação dos compostos foi realizada através da comparação do espectro de massas do pico em análise com relação a biblioteca de massas NIST-08 e Wiley. Apenas similaridade espectral acima de 70% foi selecionada para a identificação dos compostos. A ordem de eluição também foi considerada para identificação dos compostos. O último parâmetro, mas não menos importante, utilizado para identificação dos compostos foi o índice de retenção segundo Van den Dool & Kratz,³³³ também conhecido como índice de retenção por programação linear de temperatura (LTPRI, do inglês *Linear Temperature Programmed Retention Index*). Para o cálculo dos LTPRI, utilizou-se uma mistura padrão de n-alcenos (C₆-C₃₀) injetada nas mesmas condições utilizadas para as amostras. Os valores de LTPRIs foram calculados para cada composto nas amostras de acordo com a equação de Van den Dool & Kratz. Os valores obtidos foram comparados aos índices encontrados na base de dados da Biblioteca NIST *on line*.³³⁴ Uma diferença máxima de 20 unidades, entre os valores do LTPRI experimental e da literatura, foi considerada para a identificação tentativa dos compostos.

Para a avaliação semi-quantitativa, utilizou-se o método de normalização externa. Essa avaliação desconsidera o fator de resposta do detector, sendo assim, não é uma análise quantitativa completa, mas pode indicar uma distribuição comparativa da quantidade de cada composto em cada amostra. Para esta análise semi-quantitativa utilizou-se a **Equação 04** abaixo.

Equação 04: Cálculo da área percentual de cada composto

$$\text{Area (\%)} = \frac{A_i}{A_t} \times 100$$

Onde: A_i corresponde à área do composto tentativamente identificado e A_t corresponde à área total dos picos cromatográficos identificados.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCHAR

Primeiramente foi realizada apenas a caracterização dos biochars com a finalidade de conhecer melhor as amostras que seriam usadas posteriormente para avaliação da eficiência de extração.

3.6.1 Determinação do teor de umidade

A determinação de umidade baseia-se na perda de massa das amostras, sob condições controladas de temperatura, tempo e fluxo de ar, consistindo na secagem em estufa de uma porção de amostra, a 105 °C, até pesoconstante de acordo como método descrito na Farmacopéia Brasileira (1988).³³⁵ Foi pesado aproximadamente 100 mg de cada amostra para a determinação de umidade e as amostras foram analisadas em triplicata.

3.6.2 Determinação do teor de matéria volátil

O teor em matéria volátil é definido pela perda de massa de amostra seca quando aquecida ao abrigo de ar e sob condições bem definidas de taxa de aquecimento, temperatura final e duração total do ensaio, segundo métodos normalizados.²⁵¹ Esse ensaio indica a dinâmica de combustão: entre a fase gasosa, liberada pela pirólise, e fase sólida, denominada biochar (ou carbonizado), podendo dar indicação sobre o tipo de sistema de queima a aplicar, de modo a obter uma boa eficiência da pirólise e reduzidas emissões de material não queimado, como por exemplo monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos (C_nH_m).²⁰⁸

O teor em matéria volátil foi determinado num forno horizontal (Thermolyne mod. 21100), sob fluxo de N₂ (10 cm³ s⁻¹). As amostras (≈ 100 mg) previamente secas durante a noite (105 °C), foram aquecidas desde a temperatura ambiente até 900 °C com uma taxa de 15 °C min⁻¹, e mantidas a esta temperatura durante 30 min. Após arrefecimento, sob fluxo de N₂, as amostras foram pesadas em uma balança analítica (Mettler AE 240).²⁰⁸

3.6.3 Determinação do teor de cinzas

A determinação do teor de cinzas para o biochar foi realizada sob a mesma metodologia da análise do teor de cinza das biomassas originais (**subitem 3.3.1**).

3.6.4 Determinação do teor de carbono fixo

O teor de carbono fixo representa a massa restante após a liberação de compostos voláteis, excluindo as cinzas e teores de umidade. Foi calculado pela

diferença entre os teores de umidade, matéria volátil e cinzas conforme **Equação 05** abaixo. Esse procedimento segue a Norma ABNT MB-15.³³⁶

Equação 05: Cálculo do teor de carbono fixo

$$\% \text{ Carbono Fixo} = 100 - (\% \text{ Umidade} + \% \text{ Matéria Volátil} + \% \text{ Cinzas})$$

3.6.5 Análise elementar (CHN)

Todas as amostras de biochar geradas foram analisadas por análise elementar nas condições descritas no **subitem 3.3.2**.

3.6.6 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi usada para analisar todas as amostras de biochar estudadas nesse trabalho e as condições experimentais estão descritas no **subitem 3.3.3**.

3.6.7 Adsorção-dessorção de gases e vapores

As isotermas de adsorção e dessorção dos biochars (BFCV, BRIC, BPC e BBC) foram obtidas por adsorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para tanto, os biochars foram sujeitos a uma degaseificação prévia, de modo a assegurar que as suas superfícies ficassem limpas de gases e vapores que nelas pudessem estar adsorvidos. Assim, foi realizado um tratamento térmico ($120\text{ }^{\circ}\text{C}$) durante uma noite, sob vácuo (melhor que 10^{-2} Pa). Deste modo assegurou-se que o nitrogênio foi a única substância que se adsorveu na superfície dos carvões e foi a única que contribuiu para a pressão, dentro das instalações da célula de adsorção. Após realizar o tratamento térmico, as amostras foram pesadas novamente, determinando-se desta forma a massa de sólido limpo, em relação a qual, foram expressas as quantidades adsorvidas. Durante a obtenção da isotérmica as amostras estiveram imersas num banho de nitrogênio líquido, garantindo-se assim que se encontravam a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Os ensaios de adsorção de nitrogênio, bem como a degaseificação das amostras, foram realizados num equipamento automático ASAP 2010 (**Figura 11**). A massa das amostras foi determinada por pesagem em uma balança analítica digital (Mettler, AE 240), com uma precisão de 0,1 mg. Foi utilizado aproximadamente 50 mg

de amostra para cada experimento. As áreas específicas foram estimadas usando-se o método BET (Brunauer, Emmett and Teller) e a distribuição de tamanho de poros, usando-se o método BJH (Barret, Joyner and Halenda)^{285,286} e o método DFT (Density Functional Theory).^{287,288}

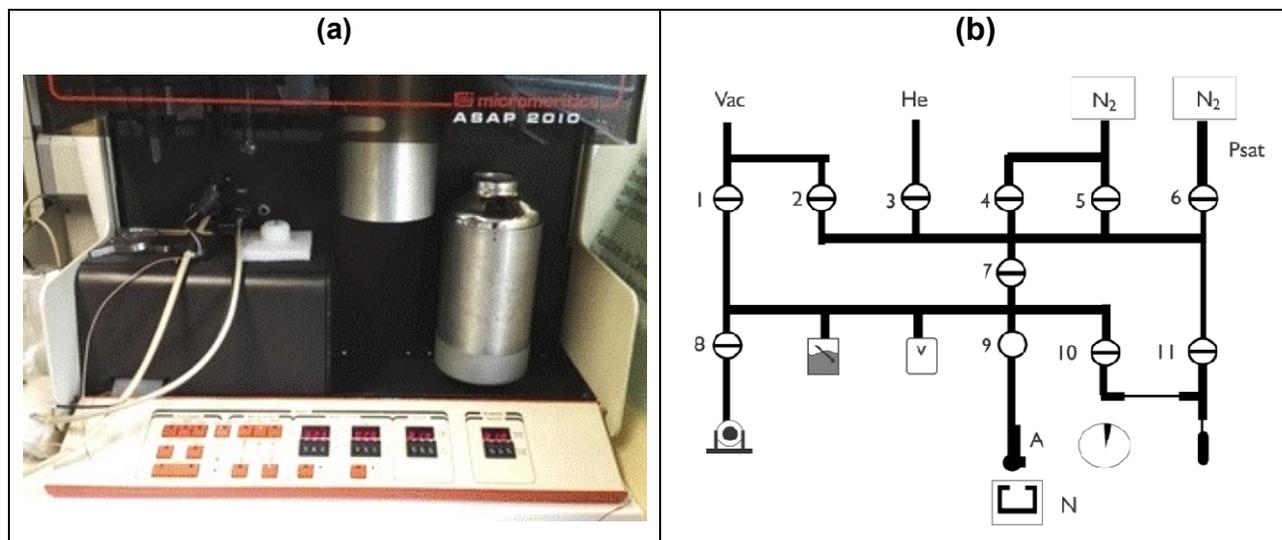


Figura 11: Foto do Analisador ASAP 2010(a) e Esquema do equipamento (b): (1-11) Torneiras; (A) Célula com amostra, (N) Nitrogênio líquido, (Vac) Vácuo, (He) Entrada de hélio, (N₂) Entrada de Nitrogênio gasoso, (Psat) Pressão de saturação. Modificado de Galhetas.²⁰⁶

3.7 PRODUÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

A ativação dos biochars foi realizada num forno tubular Thermolyne (modelo 21100) com um controlador da Eurotherm 2116, e equipado com um tubo cerâmico, com adaptação de um tubo de aço inox de 15 cm de comprimento e 2 cm de diâmetro localizado na Universidade de Lisboa. O forno possui dois orifícios (um em cada extremidade) para assegurar a entrada e saída de nitrogênio a um fluxo pré-estabelecido. Na **Figura 12**, está apresentado o esquema da montagem do forno (a) e o esquema do tubo de aço inox (b).

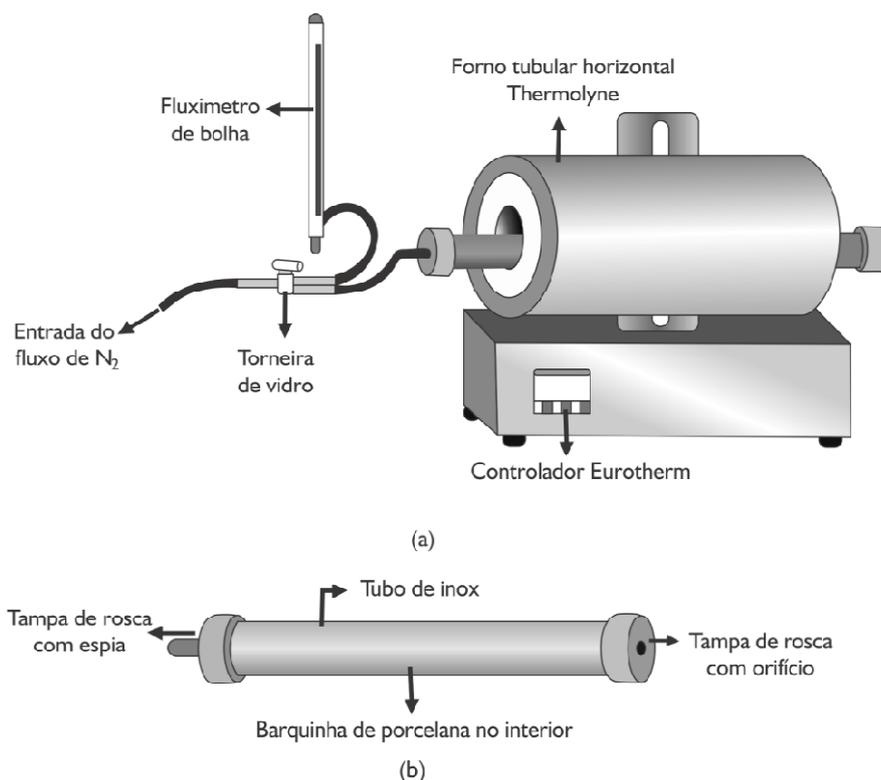


Figura 12: Esquema da montagem experimental utilizada na ativação química dos resíduos carbonosos **(a)** e do tubo de aço inox utilizado como suporte das amostras **(b)**.

A escolha do agente ativante baseou-se nos resultados obtidos nos estudos realizados anteriormente no grupo de investigação em que o presente trabalho foi desenvolvido.^{215-217,337-340} Portanto, foi escolhido como agente ativante o carbonato de potássio (K_2CO_3), que se caracteriza por permitir um elevado desenvolvimento da porosidade, não sendo tão corrosivo como, por exemplo, o hidróxido de potássio (mais comumente usado atualmente). O agente ativante escolhido é ainda menos prejudicial para o meio ambiente em comparação com outros utilizados em ativação química (ex.: $ZnCl_2$ ou H_3PO_4).^{217,218}

Os biochars foram primeiramente macerados e peneirados em peneira 0,297 mm (50 mesh). Para a impregnação dos biochars com o K_2CO_3 (Aldrich, 99%) primeiramente foi diluído o carbonato de potássio em 5 mL de água (milli Q), após, foi feita a mistura física entre o carbonato diluído e o biochar, na proporção mássica de 1:3 (biochar: K_2CO_3). A mistura foi agitada durante 2 h em agitador magnético com 400 rotações por minuto (rpm). Depois, as amostras foram levadas para secagem em estufa à 105°C.

Após o processo de impregnação dos biochars com o agente ativante, a mistura foi colocada numa navícula de porcelana no interior do tubo de aço inox previamente adaptado ao reator. A ativação das amostras ocorreu em atmosfera inerte, sob um fluxo de N_2 ($5 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$). Para tal, a amostra foi introduzida no forno tubular à temperatura ambiente e aquecida com uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, até a temperatura de ativação de $800 \text{ }^\circ\text{C}$, na qual foi mantida durante 1 hora.

Posteriormente à ativação química todas as amostras foram exaustivamente lavadas com água destilada fria, seguida de água destilada quente, até as águas de lavagem apresentarem pH neutro. No final das lavagens, as amostras foram secas em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ durante uma noite.²⁰⁶

3.7.1 Análise prévia dos carvões ativados

Os carvões ativados foram analisados usando as mesmas metodologias aplicadas aos biochars e descritas anteriormente: teor de umidade, matéria volátil, cinzas, carbono fixo, análise elementar e TGA.

3.7.2 Difração de Raio X (XRD)

Para identificar as fases cristalinas e fazer a caracterização mineralógica dos carvões ativados, recorreu-se à XRD. As amostras foram previamente pulverizadas num almofariz de porcelana e colocadas num porta-amostras horizontal de metal (**Figura 13 (a)**) com uma cavidade retangular com cerca de 1 mm de profundidade. Uma das vantagens desta técnica é o fato de ser uma análise não destrutiva, sendo possível recuperar a amostra.

Os ensaios foram efetuados num difratômetro de raios X, modelo Philips X'Pert PRO (Alemanha) (**Figura 13 (b)**), com aquisição automática de dados (APD Philips V3.5B), equipado com monocromador de alta resolução, com radiação K_α de uma ampola de cobre ($\lambda_1 = 1,5406 \text{ \AA}$) operando a uma corrente de filamento de 40 kV e a uma tensão de 30 mA.²⁰⁸

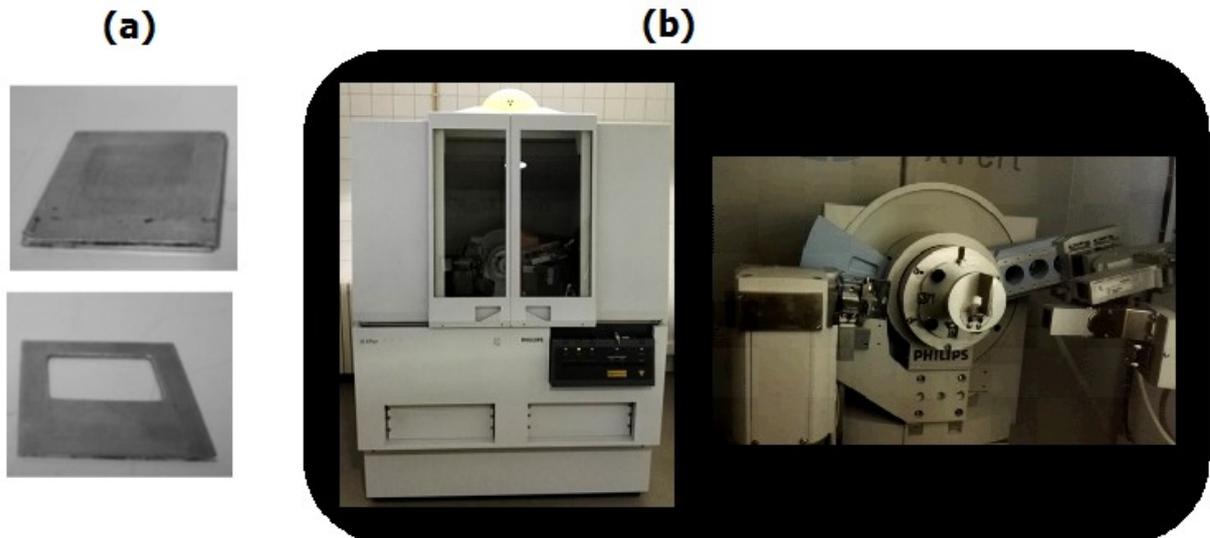


Figura 13: Porta amostras utilizado nos ensaios de difração de raios-X(a) e Foto do difratômetro de raios-X Philips PW 1730(b).

A análise de XRD baseou-se na colocação do porta-amostras plano, fazendo-o girar em torno de um eixo. O feixe de raios X é colimado por um sistema de fendas até bater na amostra que o difrata segundo a Lei de Bragg.³⁴¹ Este feixe difratado é novamente colimado por outro conjunto de fendas que o leva a um sistema de contagem de radiações, processando a informação que é enviada para um computador onde é revelado o difratograma da amostra.

Os difratogramas foram obtidos numa gama de $3^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com um tamanho de passo $[2\theta]$ de $0,020^\circ$ (*step size*) e um tempo por passo de $0,800$ s (*time per step*), sendo a composição mineralógica dos biochars determinada por comparação com os difratogramas padrão da base de dados do Centro Internacional de dados de difração (ICDD, do inglês *International Center of Diffraction Data*).³⁴²

3.7.3 pH no ponto de carga zero (pH_{PZC})

A determinação do pH do ponto de carga zero (pH_{PZC} , do inglês *pH in the Zero Point Charge*) foi efetuada por titulação mássica reversa seguindo o procedimento descrito por Noh & Schwarz, 1989.³⁴³ As medições de pH foram realizadas com um semi-micro eletrodo de resina epóxi.

Foram preparadas suspensões de CA de 2, 4, 6, 8 e 10% em água Milli-Q (% mássica), misturando os carvões ativados em pó, em frascos de vidro. Antes da sua utilização, a água ultra-pura obtida através de um sistema de purificação da Milli-Q foi

desgaseificada com nitrogênio, com o objetivo de eliminar o CO₂ que pudesse estar presente e interferir no pH das amostras. As misturas foram borbulhadas e seladas em nitrogênio. O pH da mistura foi medido, após 36 h, sob agitação à temperatura ambiente.²¹⁵

Plotando-se o gráfico: pH de equilíbrio em função da fração mássica do sólido obtém-se uma curva e o pH de equilíbrio no patamar da curva corresponde ao pH_{PZC} da amostra. A análise de pH_{PZC} foi realizada para todos os carvões ativados produzidos e para o CA comercial utilizado como comparação.

3.7.4 Adsorção-Dessorção de Gases e Vapores

Para todos os carvões ativados, foi realizado a análise de adsorção-dessorção de gases e vapores conforme condições do **subitem 3.6.7**.

3.7.5. Adsorção de cobre II em solução aquosa

A adsorção de cobre em diferentes tipos de carbonos ativados foi testada usando soluções de sal de cobre II, preparadas a partir de sulfato de cobre (CuSO₄ 5H₂O, p.a., Sigma Aldrich). Foi preparada uma solução aquosa estoque de metal de 5000 mg L⁻¹ (em água mili-Q). As soluções de trabalho foram obtidas por diluição para obter as menores concentrações. Para cada experimento foi usado 0,125 g de adsorvente (carvão) e 25 mL de solução padrão com sulfato de cobre II. Na otimização do método de extração, foram avaliados os efeitos da concentração de metal na solução e do tempo de adsorção com relação à eficiência de adsorção dos carvões ativados sobre os íons cobre. Os experimentos foram controlados através de testes em branco nas mesmas condições desenvolvidas para as amostras. Para o estudo da concentração inicial da solução, foram utilizadas as concentrações de 500, 750 e 1000 mg L⁻¹ de cobre II em água.

Os estudos cinéticos de adsorção foram realizados em um frasco Erlenmeyer de 750 mL, utilizando 500 mL da solução aquosa de metal e 2,5 g do adsorvente. Alíquotas (2 mL) foram retiradas após 1 min, 2 min, 5 min, 30 min, 2 h, 8 h e 24 h de reação conforme Runtti, 2014.³⁴⁴ Os experimentos foram realizados em triplicata. Todas as amostras, incluindo as amostras iniciais, foram filtradas através de papel de filtro de 0,45 µm (Sartorius Stedim Biotech). A agitação foi realizada em uma

incubador refrigerada Marconi modelo MA830/A (a 100 rpm). A quantidade de cobre foi determinada no filtrado por UV-Vis em um Espectrofotômetro Hach, modelo DL (México) a 810 nm (comprimento de onda de absorção máxima encontrado).

A porcentagem de remoção de metal (%) da solução foi calculada pela equação abaixo:

Equação 6: Cálculo do percentual de cobre removido:

$$\text{Remoção do metal (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100$$

onde C_0 e C_e são as concentrações de Cu(II) iniciais e de equilíbrio em solução (mg L^{-1}).

A capacidade de adsorção q_e (mg g^{-1}) após o equilíbrio foi calculada usando a equação abaixo:

Equação 7: Cálculo da capacidade de adsorção (q_e):

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V$$

onde V é o volume da solução (L) e m é a massa do adsorvente (g).³³⁷

Ao final, as melhores condições de extração foram aplicadas a uma amostra de água do Rio São Francisco coletada no Município de Porto da Folha/SE - Povoado Ilha do Ouro - no dia 31/10/2017, sendo um dia ensolarado com temperatura no momento da coleta de 28 °C.

3.8 RESUMO GERAL DO TRABALHO EXPERIMENTAL

O resumo do trabalho é apresentado no fluxograma que segue (**Figura 14**).

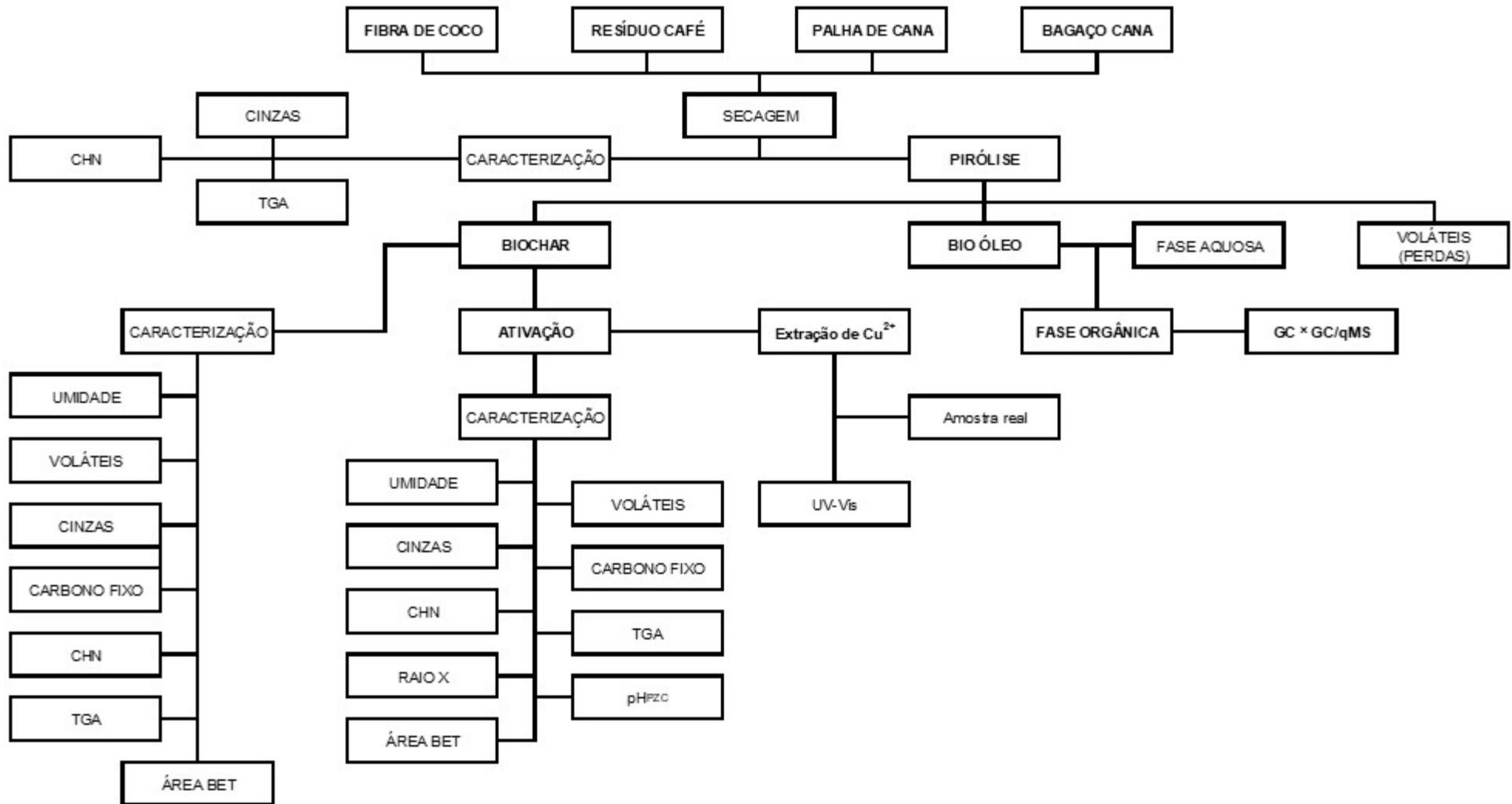


Figura 14: Resumo da parte experimental deste trabalho

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS

A **Tabela III** mostra os dados do teor de cinzas para as biomassas estudadas. Também nesta tabela estão resumidos os valores de cinzas encontrados na literatura para biomassas lignocelulósicas similares às estudadas neste trabalho.

Tabela III: Teor de cinzas de biomassas lignocelulósicas.

Biomassa	Teor de cinzas (%)	País de origem da biomassa	Referência
Fibra de coco (mesocarpo)	3,9	Brasil (Aracaju, SE)	Este trabalho (amostra FCV)
	9,05	Singapura	Liu, 2011 ¹⁹⁷
	1,07	Malásia	Johari, 2016 ²⁵³
	1,41	Índia	Basu, 2015 ²⁵⁴
	2,65	Tailândia	Lertwattanaruk, 2015 ²⁵⁵
Endocarpo do café (pele de prata)	4,8	Brasil (Aracaju, SE)	Este trabalho (amostra RIC)
	6,27	Portugal	Nabais, 2008 ²⁵⁶
Palha de cana-de-açúcar	4,8	Brasil (Aracaju, SE)	Este trabalho (amostra PC)
	16,4	Brasil	Mesa-Pérez, 2013 ²⁴⁹
	2,5	Brasil	Costa, 2013 ²⁵⁷
Bagaço de cana-de-açúcar	1,4	Brasil (Aracaju, SE)	Este trabalho (amostra BC)
	2,84	Brasil	Rocha, 2015 ²⁵⁸
	4,20	Austrália	Katyal, 2003 ²⁵⁹
	3,1-3,5	África do Sul	Carrier, 2012 ²⁶⁰
	3,2	Brasil	Zandersons, 1999 ²⁵⁰
	6,2	Brasil	Bussamra, 2015 ²⁶¹
	4,0	Brasil	Andrade, 2014 ²⁶²

FCV= biomassa de fibra de coco verde; RIC= biomassa de resíduo da indústria do café; PC= biomassa de palha de cana-de-açúcar; BC= biomassa de bagaço de cana-de-açúcar.

Os teores de cinzas variaram entre 1,4% (bagaço de cana) e 4,8% (palha de cana). O bagaço, como esperado devido à sua natureza orgânica e elevado teor de açúcares, apresentou os menores teores de cinzas. A palha e os resíduos de coco e

café tiveram teores de cinzas entre 2 e 3 vezes superiores ao bagaço. O teor de cinzas é importante pois quando em alta concentração pode diminuir o poder calorífico, causar perda de energia e afetar a transferência de calor.³⁴⁵ De maneira geral, as cinzas são constituídas por compostos de silício (Si), potássio (K), sódio (Na), enxofre (S), cálcio (Ca), fósforo (P), magnésio (Mg) e ferro (Fe).³⁴⁵ Esses dados são equivalentes à maioria dos resultados encontrados por outros pesquisadores em biomassas do mesmo tipo ou similares. As diferenças em relação a estes resultados possivelmente devem-se às condições edafoclimáticas, as quais podem ser afetadas pelo clima, relevo, temperatura, tipo de solo, etc.

As análises termogravimétricas foram realizadas com o intuito de verificar o comportamento de perda de massa, assim como a estabilidade térmica das amostras. Para as biomassas, a TGA fornece a temperatura inicial e final para a degradação térmica, além de informações sobre as trocas de calor nestes processos. Nos termogramas apresentados na **Figura 15** pode-se observar as curvas da perda de massa relativas à degradação das biomassas FCV (a), RIC (b), PC (c) e BC (d). Na referida figura, a linha verde representa a perda de massa relativa à degradação térmica e a linha azul, a derivada desse perfil de perda de massa.

De acordo com a literatura, a decomposição dos carboidratos (hemicelulose e celulose) ocorre aproximadamente entre 220 e 380 °C.³⁴⁶ A hemicelulose representa a primeira perda de massa (depois da perda relativa a água) visto que é um polímero amorfo e apresenta uma estrutura química que pode ser decomposta em temperaturas mais baixas. Após, a celulose, que é um homopolímero cristalino, possui uma maior estabilidade estrutural, demandando assim, maior energia para sua degradação. Já a lignina, apresenta uma maior resistência ao calor, iniciando sua degradação por volta dos 230 °C, com a ruptura das ligações das cadeias propanóicas, e, podendo terminar em até 900 °C por possuir em sua estrutura diferentes ramificações e tamanhos de cadeia.^{346,347}

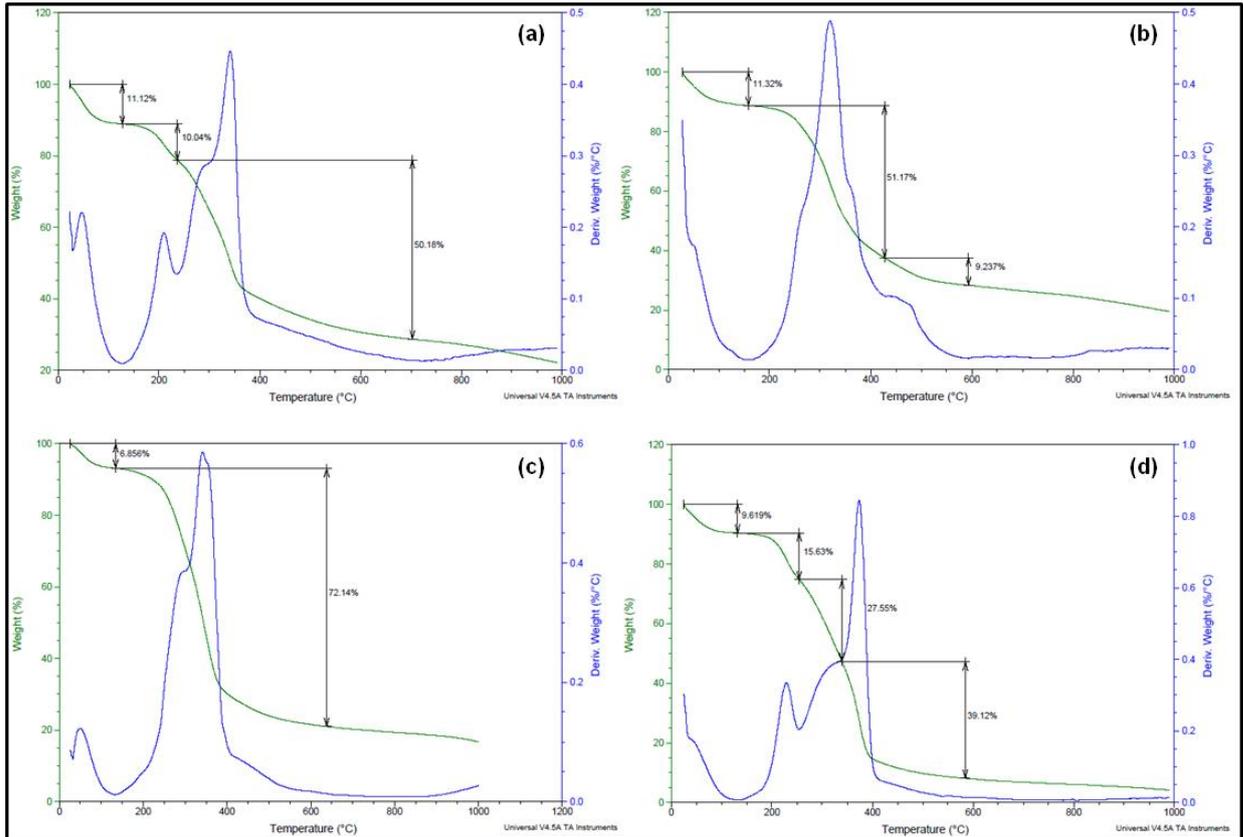


Figura 15: Termogramas das biomassas RIC (a), RIC (b), PC (c) e BC (d). Condições experimentais descritas no **Item 3.3.3**.

A perda inicial de massa para todas as amostras é referente à perda de CO_2 e H_2O ; os valores ficam próximos a 10% em todos os casos. Após esse processo, ocorre a eliminação da água residual e inicia-se a degradação da biomassa propriamente dita.

No termograma da amostra FCV (a), não é possível observar as curvas de degradação para hemicelulose e celulose separadamente. A degradação nesse ponto ocorre inicialmente a $237\text{ }^\circ\text{C}$ (provavelmente a degradação da hemicelulose) e termina em $350\text{ }^\circ\text{C}$ (provavelmente com a degradação da celulose). A soma dessas perdas representa aproximadamente 50% do total de perda de massa. Com relação à biomassa RIC (b) também não é possível distinguir a perda de massa da hemicelulose e da celulose, no entanto a soma da perda de massa desses carboidratos chega a 51,2%; a temperatura máxima de degradação, neste caso ocorreu a $343\text{ }^\circ\text{C}$. Ainda no termograma (b), observa-se o uma perda de 9,2% que se inicia em $421\text{ }^\circ\text{C}$ e termina próximo a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Essa perda pode ser devido à lignina, contudo cabe salientar que, dentre os três componentes, a lignina é a mais

difícil de se decompor e a sua decomposição ocorre lentamente sob uma ampla faixa de temperatura desde a temperatura ambiente até 900 °C. Portanto, não há uma faixa estrita de temperatura para sua decomposição e, sua curva de degradação encontra-se sobreposta às curvas da celulose e hemicelulose.^{348,349}

Para a amostra PC; termograma (c), a perda de massa correspondente à hemicelulose e celulose foi de 72,1% tendo uma temperatura máxima de 352 °C. A amostra BC (termograma (d)) foi a única em que se pode identificar separadamente a hemicelulose da celulose. Houve perda de massa de 27,5% referente à hemicelulose e de 39,1% referente à celulose correspondendo às temperaturas máximas de degradação de 340 °C e 380 °C, respectivamente.

A **Figura 16** apresenta a degradação (individualmente) dos três carboidratos presentes nas biomassas estudadas, de acordo com a Dhyani e Bhaskar.³⁴⁹ Com os dados desta figura, pode-se ratificar os resultados obtidos nos termogramas das amostras.

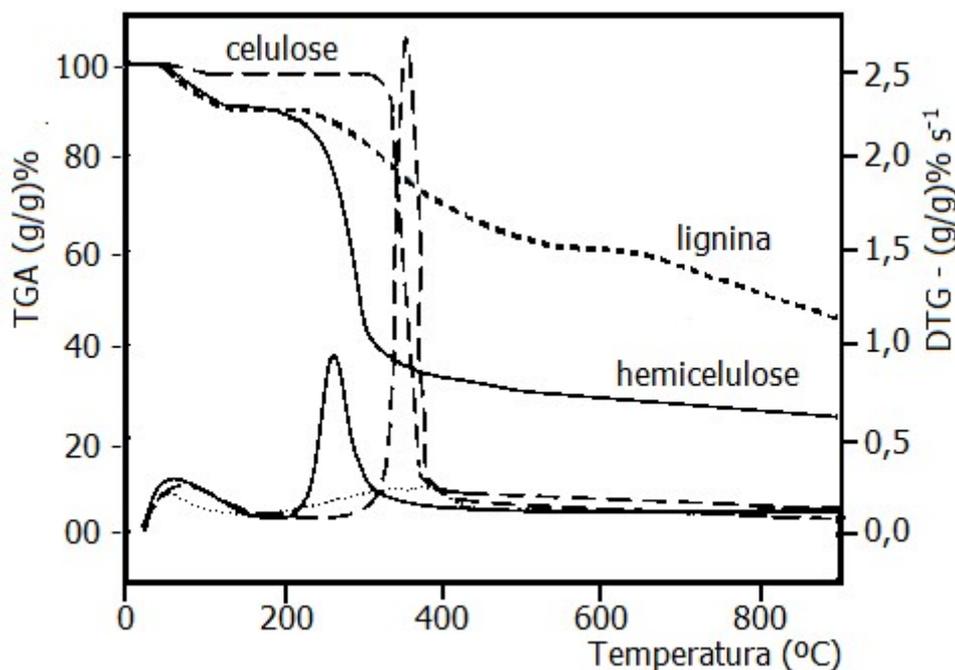


Figura 16: Análise térmica dos componentes da biomassa.³⁴⁹

As diferenças nas estruturas moleculares e na natureza química dos três componentes são responsáveis pelos comportamentos diferentes observados.³⁴⁸ Assim, as diferenças nos padrões de TGA das biomassas lignocelulósicas podem ser explicadas pelas diferenças na composição percentual de cada componente. A

partir dos resultados desta análise, pode-se concluir que a queima total da biomassa ocorre a temperaturas inferiores a 700 °C, sendo essa a temperatura escolhida para os processos de pirólise.

As análises de TGA do biochars (Amostras BFCV, BRIC, BPC e BBC) foram realizadas com o intuito de confirmar ou não a carbonização completa das biomassas a partir do processo de pirólise. Os termogramas confirmaram a decomposição completa dos principais constituintes da biomassa: hemicelulose, celulose e lignina. Os termogramas foram bastante similares para as 4 biomassas e podem ser observados na **Figura A1** no **Anexo A**.

Quanto a análise elementar (CHN), cabe salientar que informações isoladas sobre a composição elementar das biomassas não são muito conclusivas e a razão atômica entre hidrogênio e carbono tem sido preferencialmente utilizada. Quanto maior a proporção de hidrogênio, em comparação com o carbono, menor o valor energético do material, devido à menor energia contida nas ligações C-H, em relação as ligações C-C.⁵⁰ Os valores das porcentagens de C, H, N, e a razão atômica H/C estão na **Tabela IV**.

Tabela IV: Análise elementar (CHN) e razão atômica entre H/C das biomassas estudadas.

Biomassa	C (%)	H (%)	N (%)	H/C
FCV	49,64	5,89	0,46	1,42
RIC	44,68	5,44	2,08	1,46
PC	46,59	6,48	1,22	1,67
BC	43,16	7,32	0,87	2,04

FCV= Fibra de coco verde; RIC= Resíduo da indústria de café; PC= Palha de cana-de-açúcar; BG= Bagaço de cana-de-açúcar.

As razões H/C obtidas para as amostras de bagaço de cana foram maiores que as demais biomassas, indicando uma menor proporção de estruturas condensadas, além de tender a ter um menor poder energético. Outro valor da **Tabela IV** que se diferencia dos demais é o teor de nitrogênio da amostra RIC, valor este, já esperado devido à origem da biomassa ser do processamento do café, que reconhecidamente apresenta alto teor de nitrogênio. Trabalhos com biomassas lignocelulósicas demonstram resultados similares tanto em relação à análise elementar, quanto em relação à fração atômica H/C.^{258,268-271}

4.2 PIRÓLISE DAS BIOMASSAS

4.2.1 Rendimento dos produtos da pirólise

Após o processo de pirólise, as frações geradas (biochar e bio-óleo) foram quantificadas para cálculo de rendimento global conforme descrito na **Seção 3.4.3**. Foi considerado como “gases não condensáveis” (GNC) todo o resíduo (em geral gases como H₂, CO₂, CO, CH₄) expelido ao final do processo, além das possíveis perdas geradas durante o procedimento. Os resultados dos experimentos estão resumidos na **Tabela V**, onde os desvios padrões máximos alcançados foram de 2,3% (amostra BC) com desvio padrão relativo nunca ultrapassando 7,1% (amostras BC).

O rendimento médio do biochar para todas as biomassas foi de 27,2%, variando entre 22,1 (amostra BC) e 29,9% (amostra FCV), apresentando desvios padrões relativos de, no máximo, 2,7% (amostra BC). Para a fração líquida (bio-óleo + água), o rendimento médio para as 4 biomassas foi de 36,0%, tendo uma variação de 31,8 (amostra PC) a 45,4% (amostra BC). Os GNC tiveram um rendimento médio de 34,3% tendo o menor valor na amostra de fibra do coco verde (amostra FCV 28,8%) e o maior valor para a amostra de palha de cana (amostra PC 40,7%).

A pirólise da fibra de coco gerou, em média, 41,3% de bio-óleo (+ água) e 30% de biochar. Dentre as biomassas estudadas, foi a que produziu maior quantidade de biochar e também houve menor quantidade de GNC (aproximadamente 30%).

Tabela V: Rendimento do processo de pirólise.

Fibra de coco verde (FCV)							
Experimento	Massa inicial (g)	Biochar		Bio-óleo (+ água)		Gases e perdas	
		Massa (g)	Rend. %	Massa (g)	Rend. %	Massa (g)	Rend. %
1	150,00	45,02	30,0	59,72	39,8	45,25	30,2
2	150,00	43,70	29,1	63,31	42,2	42,98	28,7
3	150,00	45,80	30,5	62,91	41,9	41,28	27,6
Média		44,84	29,9	61,98	41,3	43,17	28,8
DVP		1,06	0,7	1,97	1,3	1,99	1,3
DPR%		2,4	2,4	3,2	3,2	4,6	4,6
Resíduo da indústria de café (RIC)							
Experimento	Massa inicial (g)	Biochar		Bio-óleo (+ água)		Gases e perdas	
		Massa (g)	Rend. %	Massa (g)	Rend. %	Massa (g)	Rend. %
1	150,00	44,21	29,5	52,73	35,2	53,05	35,4
2	150,00	44,78	29,8	52,50	35,0	52,71	35,1
3	150,00	43,27	28,8	55,07	36,7	51,65	34,4
Média		44,09	29,4	53,43	35,6	52,47	35,0
DVP		0,76	0,5	1,42	0,9	0,72	0,5
DPR%		1,7	1,7	2,7	2,7	1,4	1,4
Palha de cana-de-açúcar (PC)							
Experimento	Massa inicial (g)	Biochar		Bio-óleo (+ água)		Gases e perdas	
		Massa (g)	Rend. %	Massa (g)	Rend. %	Massa (g)	Rend. %
1	100,00	27,82	27,8	30,82	30,8	41,36	41,4
2	100,00	27,63	27,6	31,99	32,0	40,38	40,4
3	100,01	27,53	27,1	32,46	32,5	40,42	40,4
Média		27,53	27,5	31,76	31,8	40,72	40,7
DVP		0,36	0,4	0,84	0,8	0,55	0,5
DPR%		1,3	1,3	2,7	2,7	1,4	1,4
Bagaço de cana-de-açúcar (BC)							
Experimento	Massa inicial (g)	Biochar		Bio-óleo (+ água)		Gases e perdas	
		Massa (g)	Rend. %	Massa (g)	Rend. %	Massa (g)	Rend. %
1	100,01	22,71	22,7	46,68	46,7	30,62	30,6
2	100,01	21,51	21,5	43,39	43,4	35,11	35,1
3	100,01	22,11	22,1	46,02	46,0	31,88	31,9
Média		22,11	22,1	45,36	45,4	32,53	32,5
DVP		0,59	0,6	1,74	1,7	2,31	2,3
DPR%		2,7	2,7	3,8	3,8	7,1	7,1

Comparativamente, Schena, 2015, obteve um rendimento em bio-óleo para a pirólise da fibra de coco (por dois processos: fibra com pré-extração e *in natura*) de 33,7% após otimização do processo pirolítico. Nomesmo trabalho, obteve 25% de rendimento de biochar.⁷⁹ Figueiredo, 2011,⁸⁰ otimizou o processo de pirólise de fibra de coco tendo uma temperatura máxima de 500 °C e obtendo um máximo de rendimento de bio-óleo de 18,1%.

Nesse contexto, Almeida, 2013,²⁹ obteve um rendimento ótimo de bio-óleo na pirólise da fibra de coco de 31,9% com taxa de aquecimento de 100 °C min⁻¹, fluxo de gás de 1 mL min⁻¹ chegando a 700 °C. Sundaram et al, 2009,³⁵⁰ obtiveram 43% e 23% de rendimento de bio-óleo e biochar respectivamente. Tsai et al., 2006,¹³¹ obtiveram um rendimento em bio-óleo de 10% (apenas fase orgânica) e, 35% de biochar obtidos pela pirólise da fibra de coco a 600 °C em reator de leito fixo.

A pirólise do resíduo da indústria de café (amostras RIC) foi a que gerou um maior percentual de biochar juntamente com a amostra FCV (29,4% de biochar). O bio-óleo gerado foi de, aproximadamente, 35% dos produtos gerados, sendo praticamente o mesmo valor dos GNCs.

Primaz, 2014,³⁵¹ pirolisou a borra residual do café, estudando a variável temperatura para otimizar o rendimento de bio-óleo. A mesma concluiu que a melhor temperatura para potencializar a produção de bio-óleo foi de 400 °C. Considerando a fase orgânica e a fase aquosa, obteve aproximadamente 42% de rendimento de bio-óleo nessa temperatura. Considerando apenas a fração orgânica, o rendimento foi de 15,7% na mesma temperatura. Para a temperatura de 700 °C (a mesma usada no presente trabalho), o rendimento de bio-óleo (fase orgânica mais fase aquosa) foi de 29%.

Kelkar et al., 2015,³⁵² conseguiram rendimentos de bio-óleo de borra de café de mais de 60% em um reator "*home made*", utilizando uma temperatura de 500 °C, tempo de residência de 23 minutos chegando num rendimento de biochar de 18% nessas condições. O melhor rendimento de biochar apresentado nesse trabalho foi de 20% para a temperatura de 429 °C, tendo um rendimento de bio-óleo de 59%.

Para a amostra PC, o rendimento de bio-óleo e biochar foi de 31,8% e 27,5%, respectivamente. A respeito dos rendimentos obtidos da pirólise da palha da cana-de-açúcar, Mesa-Perez et al., 2013,²⁴⁹ estudaram a avaliação da viabilidade técnica da pirólise rápida da palha de cana-de-açúcar para seu uso energético. A fim

de otimizar o processo de pirólise para obter alta produção de bio-óleo, foi avaliada a influência das condições operacionais sobre os rendimentos do produto e sobre suas características. Os rendimentos de produto de bio-óleo e biochar foram de até 35,5% e 48,2% em massa, respectivamente. O rendimento máximo de bio-óleo foi atingido a temperaturas de 470 °C.

De Almeida, 2008,³⁵³ estudou o coprocessamento do gasóleo com o bio-óleo, oriundo da pirólise rápida da palha da cana, no processo de craqueamento catalítico (FCC) verificando seu efeito nos rendimentos e na qualidade dos produtos. No processo de pirólise utilizando leito fluidizado e temperatura entre 450°C e 500°C com tempo de residência dos vapores de 2 s obteve um rendimento de 45% de bio-óleo (fase orgânica + aquosa) e 25% de biochar.

Para a amostra BC, o rendimento de bio-óleo e biochar foi de 45,4% e 22,1%, respectivamente. Observa-se um aumento médio na produção de bio-óleo para as amostras de bagaço de cana quando comparado às amostras de palha. O inverso acontece quando comparamos os resultados do rendimento de biochar: há maior produção para as amostras de palha.

Esses resultados são corroborados por trabalhos de outros pesquisadores como Machado 2013,³⁵⁴ que conseguiu, nessa mesma temperatura, uma porcentagem de 54% de licor, 28% de carvão e 18% de GNC, na pirólise do bagaço de cana.

Pattiya, 2012,³⁵⁵ encontrou um rendimento de bio-óleo de resíduo de cana-de-açúcar de 35%, em base seca, na temperatura de 500 °C, utilizando pirólise rápida, que tende a aumentar o teor de produtos líquidos.

Cunha *et al.*, 2011,¹¹⁹ avaliaram a influência de diferentes pré-tratamentos de hidrólise do bagaço da cana na composição dos produtos gerados pela pirólise dessa biomassa pré-tratada. Para o bagaço *in natura* obteve-se um aumento no rendimento de bio-óleo quando a temperatura de pirólise diminuiu de 450 °C para 350 °C, com uma fração de bio-óleo de 18% a 350 °C.

Henkel *et al.*, 2016,³⁵⁶ determinaram o potencial do bagaço de cana energia como matéria-prima de pirólise e buscaram compreender o comportamento de seus rendimentos como resultado da alteração da temperatura da reação. Os rendimentos de biochar mostraram uma tendência negativa à medida que a temperatura da reação aumenta (de 25,5% a 500 °C para 19,1% a 700 °C). Já o

rendimento da fração líquida, mostra uma ligeira tendência positiva à medida que a temperatura da reação aumenta de 500 °C para 700 °C. O rendimento máximo foi atingido a 550 °C com um rendimento líquido de 48,9%. O rendimento líquido para 500 °C foi muito próximo de 47,9% e com um desvio padrão de $\pm 4,9\%$ e não apresentou diferença estatística utilizando teste t ($\alpha = 0,05$). Após 550 °C há um declínio significativo nos rendimentos líquidos à medida que o rendimento diminui de 48,9% a 550 °C até 38,0% a 700 °C. Esta perda significativa de mais de 10% de rendimentos líquidos indicou que a produção de bio-óleo a partir de cana de energia é melhor realizada às temperaturas operacionais mais baixas 500-550 °C.

Tsai et al., 2006,¹³¹ estudaram efeito da temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência na pirólise, bem como a composição química do bio-óleo de fibra de casca de coco. As melhores condições encontradas pelos pesquisadores para gerar um maior rendimento de bio-óleo da fibra da casca de coco são: temperatura de pirólise (800°C), taxa de aquecimento (100°C min⁻¹) e tempo de residência (8 min). O rendimento de sólido teve uma tendência de diminuição à medida que a temperatura final de pirólise aumentou de 400 °C (65% de rendimento) para 800 °C (21% de rendimento). Por outro lado, o rendimento total de produtos líquidos (bio-óleo + água) aumentou ligeiramente nas faixas da temperatura de pirólise estudadas. O rendimento total de produtos líquidos aumentou significativamente à medida que a temperatura de pirólise foi aumentada (23% a 400 °C e 47% a 800°C).

Carrier, et al., 2011,³⁵⁷ usaram a pirólise para determinar a reprodutibilidade dos resultados relativos aos rendimentos de biochar e de bio-óleo e, em segundo lugar, determinaram as condições experimentais ótimas, em particular a temperatura e a taxa de aquecimento, para maximizar os rendimentos de biochar e bio-óleo. As condições ótimas para os rendimentos de bio-óleo e de biochar foi maximizada em torno de uma taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹ para ambos os processos (pirólise lenta e a vácuo). A temperatura ótima ficou entre 450°C e 500°C para os dois processos.

Outro estudo sobre os efeitos dos parâmetros da pirólise no rendimento de bio-óleo indicou que a temperatura de pirólise e o tamanho de partícula possuem maior influência no rendimento da pirólise do que a taxa de aquecimento e o tempo de residência.³⁵⁸

Na **Figura 17** pode-se observar a média dos rendimentos dos processos de pirólise para todas as matérias-primas estudadas nesse trabalho. Nota-se que o rendimento de biochar para a amostra de bagaço é o menor comparativamente às outras amostras. Em contrapartida, o rendimento de bio-óleo nessa amostra é maior, principalmente frente à amostra de palha de cana. A maior produção de GNC é observada na amostra de palha de cana e no resíduo da indústria de café (RIC).

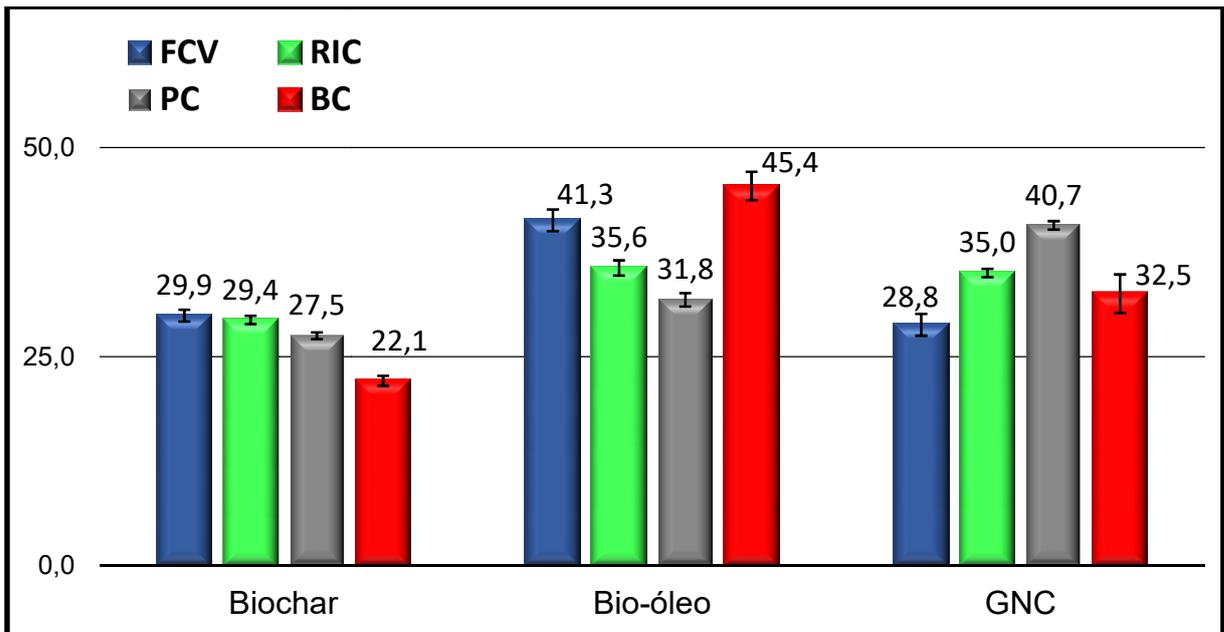


Figura 17: Gráfico da média dos rendimentos dos produtos da pirólise para as biomassas estudadas.

O rendimento do biochar mostrou-se diretamente relacionado com a matéria prima utilizada. Observa-se uma relação direta entre o teor de cinzas das biomassas e o rendimento de biochar obtido. O menor rendimento de biochar para a amostra de bagaço de cana está relacionado com os menores teores de compostos inorgânicos, conforme especificado no conteúdo de cinzas mais baixo que as demais amostras. As outras amostras (FCV, RIC e PC) apresentaram teores de cinzas entre 3,9 e 5,4% (**Tabela 2**). Esses valores mostram que o teor de inorgânicos na biomassa original era maior do que na amostra de bagaço de cana. Conseqüentemente, após a pirólise da biomassa, o rendimento de biochar foi superior (entre 26,9 e 29,9%) às amostras de bagaço de cana.

4.2.2 Caracterização dos bio-óleos por GC×GC/qMS

A **Figura 18** apresenta diagramas tridimensionais típicos da análise por GC×GC/qMS para as amostras (a) BOFCV; (b) BORIC; (c) BOPC e (d) BOBC.

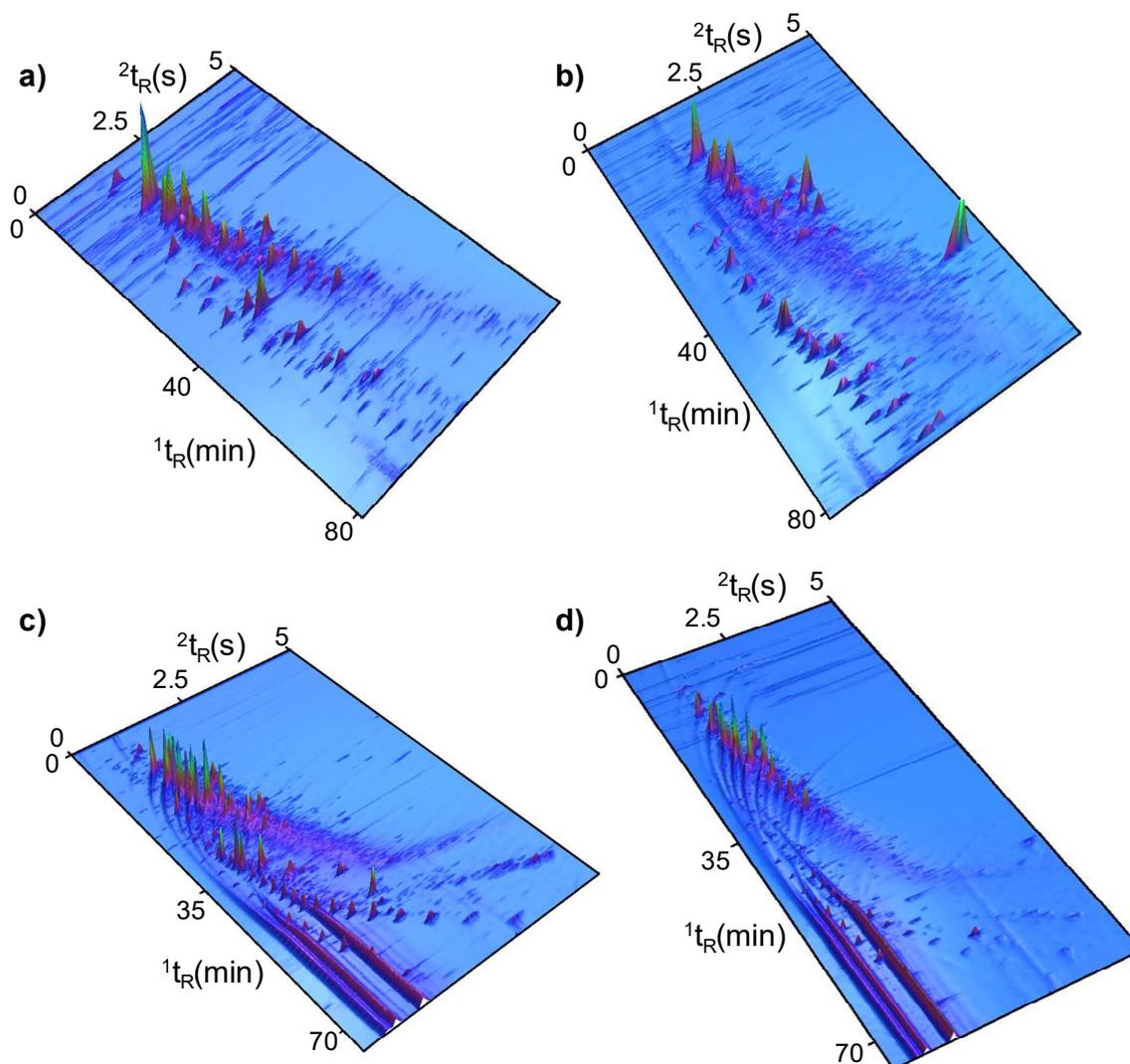


Figura 18: Diagramas tridimensionais da análise por GC×GC/qMS para as amostras (a) BOFCV; (b) BORIC; (c) BOPC e (d) BOBC. Condições cromatográficas descritas no **item 3.5.2**.

Analisando os diagramas de GC×GC/qMS, observa-se uma elevada complexidade das amostras (em termos de número de compostos e variedade de concentração dos analitos), além do grande número de picos separados na segunda dimensão (2^D) os quais possivelmente estariam co-eluídos na primeira dimensão. Os trabalhos já publicados na literatura usando GC×GC comprovam a elevada capacidade analítica da técnica para a caracterização de bio-óleos das biomassas

usadas nesse trabalho, obtendo resultados correlatos. A esse respeito Almeida *et al.*,²⁹ utilizaram fibra de coco na produção de bio-óleo em reator de leito fixo. A caracterização do bio-óleo foi realizada por GC×GC/TOFMS e foram identificados 94 compostos. Bispo *et al.*³³² usaram três resíduos agroindustriais – fibra de coco, palha de cana e grãos de café – para produzir bio-óleo no mesmo reator utilizado no presente trabalho. A caracterização foi realizada por GC/qMS e os compostos majoritários para as três amostras foram os fenóis e os hidrocarbonetos aromáticos.

Moraes *et al.*³⁰ identificaram tentativamente 123 compostos no bio-óleo oriundo da pirólise de palha de cana-de-açúcar utilizando GC×GC/TOFMS. Cunha *et al.*³¹ utilizaram a GC×GC/qMS para a caracterização de bio-óleo oriundo da pirólise da palha de cana-de-açúcar, identificando tentativamente 166 compostos.

Barros *et al.*³⁵⁹ utilizaram diferentes variedades de palha e bagaço de cana-de-açúcar para produzir bio-óleo e analisar por GC×GC/qMS. Foram identificados principalmente fenóis, fenóis metoxilados, como o 2-vinil guaiacol, e furanos. Já Mendes *et al.*³² utilizaram a pirólise catalítica para produção de bio-óleo de bagaço de cana e análise por GC×GC/TOFMS. Os pesquisadores identificaram majoritariamente fenóis, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos.

A Tabela com todos os compostos identificados para as 4 amostras pode ser visualizada no **Apêndice B**. Dados como volume %, tempo de retenção na primeira e segunda dimensão e índice de retenção teórico também podem ser visualizados nessa tabela. Foram tentativamente identificados 184, 186, 118 e 92 compostos para as amostras BOFCV, BORIC, BOPC e BOBC, respectivamente. Alguns compostos (principalmente fenóis) foram identificados nas 4 amostras, tais como o fenol; 3-metil-fenol, 2-metóxi-fenol (guaiacol), 4-etil-2-metóxi-fenol (4-etil-guaiacol), e 2,6-dimetóxi-fenol (siringol) apresentando alto volume percentual. Cabe ressaltar que o volume de pico é uma aproximação usada para determinar a concentração relativa dos compostos. Esta é uma forma semi-quantitativa usada para comparar os compostos em um mesmo bio-óleo e, principalmente, os bio-óleos entre si. Para efeitos didáticos e de melhor apresentação dos resultados, está disponível na **Tabela VI** a relação com apenas os 20 compostos majoritários para as 4 amostras de bio-óleo analisadas. Pode-se perceber que todas as amostras apresentam principalmente compostos fenólicos dentre os 20 majoritários.

Para a amostra BOFCV os compostos com maior área percentual são o fenol (5,09%), ácido dodecanóico (3,91%) e furfural (3,34%). Os 20 compostos majoritários para a amostra BORIC correspondem a pouco mais de 33% do total da amostra tendo como majoritários a cafeína (3,17%) e o fenol (3,03%). O 2,3-dihidro-benzofurano (3,44%) e o fenol (3,05%) são os compostos majoritários para a amostra BOPC, sendo que os 20 majoritários, para essa amostra, correspondem a quase 45% do volume total dos picos da amostra. Para a amostra BOBC os compostos majoritários foram mais representativos, correspondendo a, praticamente, 56% do volume total de picos da amostra. O 2,5-hidróximetil-furfural (6,32%), o 2,3-dihidro-benzofurano (5,51%) e o siringol (5,08%) são os compostos majoritários para essa mesma amostra.

Tabela VI: Compostos majoritários (20 principais) para as amostras BOFCV, BORIC, BOPC, BOBC.

classe	composto	volume de pico (%)			
		BOFCV	BORIC	BOPC	BOBC
ácidos	ácido dodecanóico	3,91	< 1	< 1	< 1
	ácido tetradecanóico	1,84	< 1	< 1	< 1
	ácido hexadecanóico	1,52	< 1	2,44	< 1
	ácido 9-octadecenóico	< 1	< 1	3,23	< 1
aldeídos	furfural	3,34	< 1	< 1	3,03
	5-metil-furfural	< 1	< 1	< 1	1,75
	5-hidróximetil-furfural	< 1	< 1	< 1	6,32
éteres	trimetóxi-benzeno	< 1	< 1	< 1	1,85
	2,3-dihidro-benzofurano	< 1	< 1	3,44	5,51
	2-metil-benzofurano	1,23	< 1	< 1	< 1
HC aromáticos	tolueno	2,44	1,46	< 1	< 1
	p-xileno	1,89	< 1	< 1	< 1
	indeno, 3-metil	< 1	1,13	< 1	< 1
	fluoreno	< 1	1,15	< 1	< 1
	fluoreno, 2-metil	< 1	1,47	< 1	< 1
HC saturados	<i>n</i> -undecano	1,20	< 1	< 1	< 1
	<i>n</i> -tetracosano	< 1	< 1	< 1	2,31
	<i>n</i> -pentacosano	< 1	< 1	< 1	3,46
	<i>n</i> -hexacosano	< 1	< 1	1,78	2,17
	<i>n</i> -nonacosano	< 1	< 1	1,25	< 1
	<i>n</i> -hentriacontano	< 1	< 1	1,23	< 1

Continuação da Tabela VI.

classe	composto	volume de pico (%)			
		BOFCV	BORIC	BOPC	BOBC
fenóis	fenol	5,09	3,03	3,05	< 1
	2-metil-fenol	2,07	1,81	< 1	< 1
	3-metil-fenol	2,53	2,39	3,05	2,12
	2,5-dimetil-fenol	1,35	1,28	2,98	< 1
	3-etil-fenol	1,33	2,3	< 1	4,08
	2-etil-fenol	< 1	1,16	< 1	< 1
	4-etil-3-metil-fenol	< 1	< 1	1,61	1,45
	2,3,5-trimetil-fenol	< 1	< 1	< 1	1,88
	guaiacol	2,03	2,04	2,10	1,57
	4-metil-guaiacol	2,43	1,83	1,71	1,72
	4-etil-guaiacol	1,62	1,48	3,32	< 1
	4-(1-propenil)-guaiacol	1,27	1,06	< 1	< 1
	4-vinil-guaiacol	< 1	1,52	3,19	4,37
	C3-guaiacol	< 1	< 1	1,42	2,54
	C4-guaiacol	< 1	< 1	< 1	1,64
	siringol	1,28	< 1	2,90	5,08
	C3-siringol	1,41	1,06	1,52	1,48
	4-metil-catecol	1,20	< 1	< 1	< 1
	resorcinol	< 1	1,74	< 1	< 1
	3-metóxi-catecol	< 1	< 1	< 1	1,65
compostos nitrogenados	1H-indol, 5-metil	n.d.	1,09	n.d.	n.d.
	indol	n.d.	1,6	n.d.	n.d.
	cafeína	n.d.	3,17	n.d.	n.d.
outros	derivado de açúcar	< 1	< 1	1,26	< 1
	álcool ramificado	< 1	< 1	1,5	< 1
	acetofenona, dimetóxi, hidróxi	< 1	< 1	1,51	< 1

n.d. = não detectado

Nas amostras BOPC e BOBC foram identificados compostos derivados de açúcares o que indica que a degradação dos constituintes da biomassa (particularmente celulose e hemicelulose) não foi completa. A amostra BOFCV foi a que apresentou maior teor de fenóis (46 compostos correspondendo a 42% do total da amostra em volume de pico) – **Figuras 19 e 20**. De fato, os fenóis foram os compostos majoritários para todas as amostras. Os fenóis são oriundos basicamente da lignina presente da biomassa. Assim, quanto maior o teor de lignina do material de partida, maior a quantidade de fenóis gerada no processo pirolítico. Os hidrocarbonetos aromáticos foram encontrados principalmente nas amostras BOFCV e BORIC, sendo identificados 40 e 46 compostos, respectivamente. Cabe destacar

ainda a presença de compostos nitrogenados (33 compostos correspondendo a, aproximadamente, 16%) na amostra BORIC. Esses compostos nitrogenados são, possivelmente oriundos de proteínas e aminoácidos que estão presentes na biomassa e que se degradaram durante a pirólise.¹⁵⁶

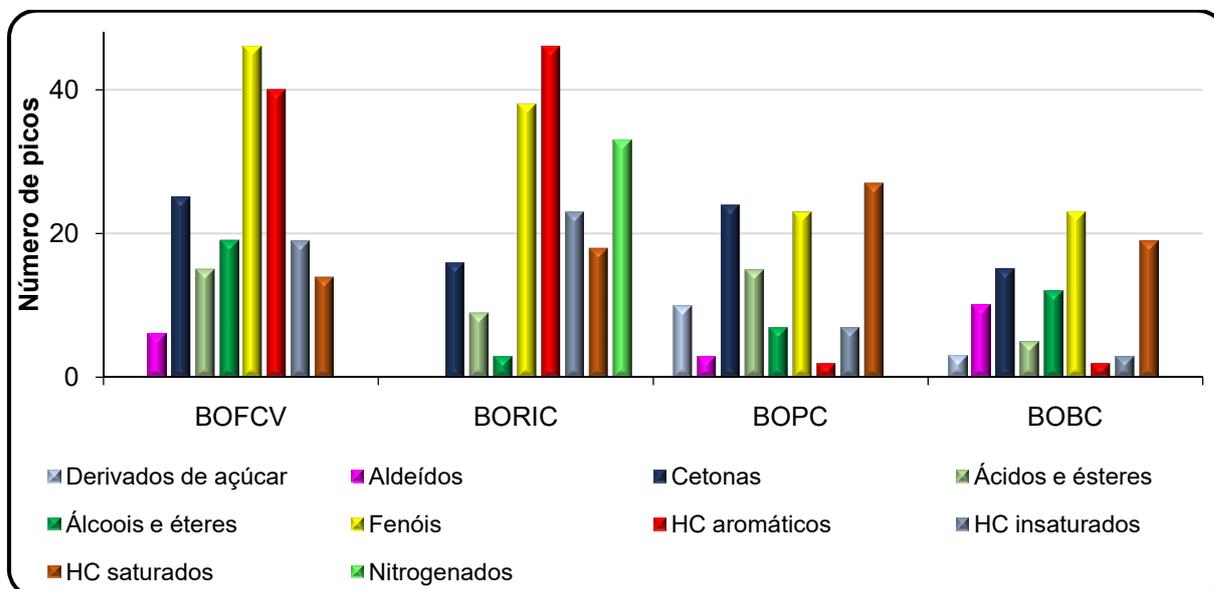


Figura 19: Número de compostos identificados nas 4 amostras de bio-óleo classificadas por classe química.

As amostras BOFCV e BORIC apresentaram grande quantidade de hidrocarbonetos aromáticos apresentando 40 compostos para a amostra BOFCV e 46 para a BORIC (**Figura 19**), contudo, as amostras BOPC e BOBC não apresentaram quantidades significativas de hidrocarbonetos aromáticos, alcançando pouco mais de 1% do volume total de picos da amostra (**Figura 20**). Em contrapartida, as amostras BOPC e BOBC apresentaram grande quantidade de hidrocarbonetos saturados, perfazendo quase 20% do total de picos para ambas as amostras. Os hidrocarbonetos alifáticos (somatório dos saturados e insaturados) apresentaram 22,04 e 18,22% das amostras BOPC e BOBC respectivamente; depois dos fenóis, foram os compostos majoritários (em termos de volume percentual) para ambas as amostras (**Figura 20**). Outra classe de compostos que se destacou para a amostra BOBC foram os aldeídos, os quais apresentaram 16,71% do total da amostra (principalmente devido ao 5-(hidróximetil)-2-Furaldeído, que representou 6,30% do total do cromatograma).

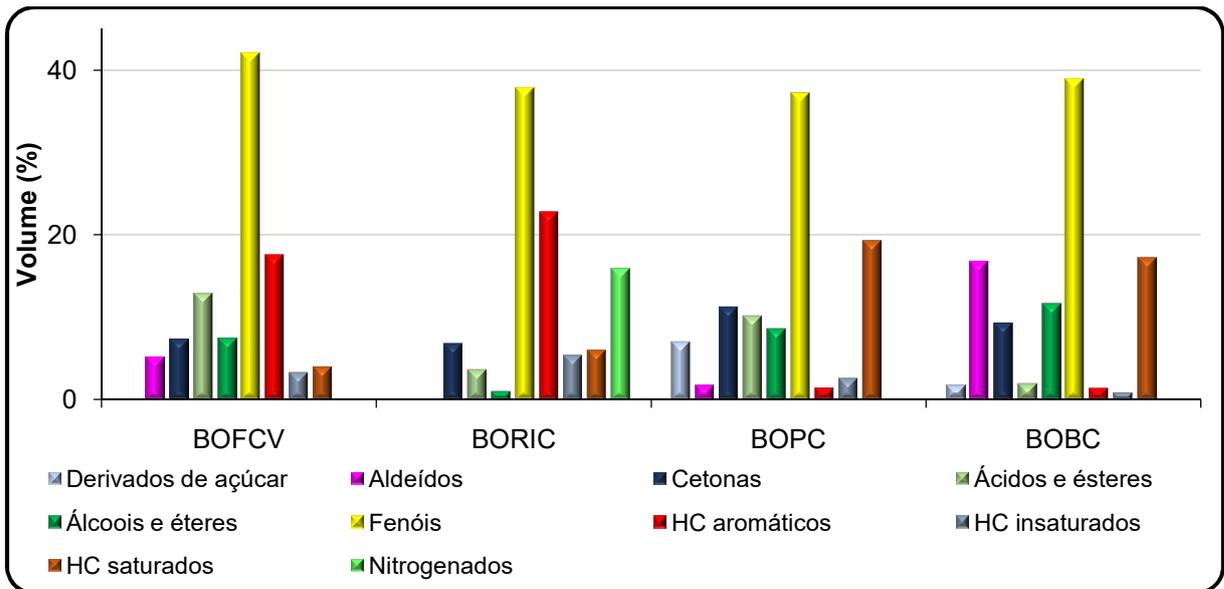


Figura 20: Volume percentual (Volume %) dos picos identificados nas 4 amostras de bio-óleo classificados por classe química.

Com relação às cetonas, a maioria delas são cetonas cíclicas ou aromáticas pertencentes às subclasses das ciclopentanonas, ciclopentanodionas, furanonas e acetofenonas. A amostra que apresentou maior teor de cetonas foi a BOPC, com, aproximadamente 11,32% do volume total de picos. As ciclopentanonas e as demais cetonas cíclicas são derivadas principalmente da degradação da hemicelulose e da celulose presentes na biomassa.¹⁵⁶

Em todos os bio-óleos analisados, a presença de alguns compostos pode viabilizar sua purificação para obtenção de alguns produtos químicos para indústria química fina. Por exemplo, o fenol, que é um composto de elevado custo de obtenção sendo fabricado atualmente a partir de petróleo bruto, tendo inúmeras e já bem conhecidas utilizações industriais^{360,361} como desinfetante, na produção de resinas poliméricas (por exemplo, a baquelite), na fabricação de pesticidas, explosivos, drogas e corantes e na agricultura como herbicida, inseticida e fungicida. Pode também ser empregado no processo de branqueamento da fabricação de papel. Os fenóis metilados e metoxilados podem ser usados como substitutos dos fenóis de origem fóssil em resinas fenólicas; o guaiacol apresenta importância industrial e medicinal, podendo ser utilizado como expectorante, antisséptico, analgésico e utilizado em medicamentos para asma e bronquite, e também é utilizado na preparação do eugenol e da vanilina.³⁶² Os benzenodióis (catecóis) têm

muitas aplicações como antivírus, antioxidantes, aplicação no branqueamento da pele.³⁶³

Os aldeídos derivados do furfural encontram aplicação como adesivos, lubrificantes, plásticos e nylons e, as cetonas podem ser aplicadas em sínteses químicas.^{129,364} Quando se utiliza o processo de hidrogenação, o furfural gera o álcool furfúrico, que é um produto de alto valor agregado. Ele também pode ser aplicado diretamente na produção de lubrificantes, adesivos, plásticos e nylons entre outras.^{365,366}

A 2(3H)-dihidro-furanona (encontrada na amostra BOFCV) é outra cetona (na realidade uma lactona) que apresenta grande interesse na indústria química, pois é o principal material de partida para obtenção do anidrido maleico. Este composto pode ser utilizado em diversas reações na química fina.³⁶⁷ As furanonas também estão recebendo atenção especial em estudos antibacterianos no combate de algumas doenças provocadas por microorganismos resistente a tratamentos convencionais.^{368,369} As acetofenonas (encontradas nas amostras BOPC e BOBC) podem ser utilizadas, quando convertidas em seus álcoois opticamente ativos correspondentes, na síntese de produtos naturais, de compostos bioativos farmacêuticos e agroquímicos.³⁷⁰ Com a introdução de um halogênio, ela pode ser empregada na obtenção de haloidrinas quirais, as quais são intermediários sintéticos na produção de fungicidas. As ciclohexenonas, são empregadas como componentes chave em sínteses de produtos farmacêuticos e compostos biologicamente ativos.³⁷⁰

O bio-óleo do resíduo de café, apresentou diferenças significativas se comparado com os resíduos de coco e de cana-de-açúcar, especialmente na composição de nitrogenados. A **Tabela VII** apresenta as principais classes de compostos identificados entre os nitrogenados e a fórmula estrutural destas classes. Cerca de 16% da área total pertence à classe dos nitrogenados, compreendendo um total de 33 compostos divididos entre compostos alifáticos como amidas, aminas e nitrilas (grupo A) e compostos aromáticos contendo o átomo de nitrogênio no anel (grupo B - pirróis, piridinas, indóis e cafeína). Como pode ser observado, 27,1% do volume de picos (usado como forma de definir a composição percentual) encontram-se na primeira divisão enquanto 72,9% são aromáticos com o anel sendo constituído de um átomo de N. Os indóis são a classe predominante, seguidos da cafeína. Os

aromáticos nitrogenados são originados, provavelmente, da termodegradação da cafeína e são importantes na produção de fármacos.

Geralmente, os heterociclos ocupam um lugar importante na química devido à sua ampla gama de aplicações como nas formulações de fármacos, na fotoquímica, em agroquímicos, corantes, etc. Entre eles, os derivados do indol são importantes na produção de fármacos sintéticos. Suas estruturas se ligam a múltiplos receptores com alta afinidade, auxiliando assim o desenvolvimento de novos compostos biologicamente ativos. Os derivados do indol são reconhecidos como princípios ativos usados no tratamento de diversas doenças, como dermatites, neuropatias periféricas, artrite, alergias nas vias respiratórias, glaucoma e inflamações oculares.³⁷¹ Os mesmos são usados em fármacos com atividade antiicrobiana, como antagonista da serotonina, antidepressivos, ansiolíticos depressores do sistema nervoso central, anticonvulsivantes, anti-histamínicos.³⁷² Formulação contendo pirazino [1,2-a] indol foram relatadas como um novo agente antiproliferativo potente contra a linha celular K562 de leucemia mielóide crônica humana.³⁷³ Além disso, alguns indóis substituídos possuem atividade antifúngica e antibacteriana.³⁷²

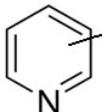
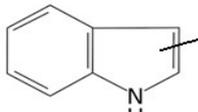
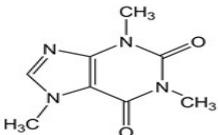
Desde meados do século passado, a piridina assumiu um papel importante na nossa compreensão da química dos sistemas biológicos. Ele desempenha um papel fundamental para catalisar sistemas biológicos e químicos. Na indústria farmacêutica, a piridina é o núcleo de mais de 7000 medicamentos existentes, entre eles o pirodoxima (antídoto organofosforado); isoaniazida (antituberculose); sulfapiridina (antibacterial); receptor antagonista adenosina A3 (anti-inflamatório e antiasmático); receptor 5HT (antidepressivo); L754 (inibidor da protease HIV - antiviral); sendo usado também em formulações de analgésicos, anti-inflamatórios, remédios para asma, para hipo e hipertensão e para insuficiência cardíaca. Piridinas podem ser usadas como precursores para obtenção de tiazopiridinas.^{374,375} As tiazopiridinas atualmente estão sendo bastante estudadas no combate a cepas de tuberculose que são resistentes ao tratamento convencional.³⁷⁶ A piridina também é usada nas formulações de agroquímicos.³⁷⁷

Apiridina também pode ser usada como ponto de partida para sintetizar o pirazol [3,4-B] pirrol para o tratamento de dores neuropáticas.³⁷⁸ Além disso há relatos de seu uso na modificação da superfície de carbonos ativados para tratamento de água.^{374,379} O pirrol serve de material de partida para produção

dopolipirrol que é um dos polímeros condutores mais utilizados, dentre outros motivos por ter um baixo custo de polimerização pirrol/polipirrol.³⁸⁰

Portanto, além do reconhecido uso dos fenóis, no caso específico dos resíduos de café, ainda é possível avaliar o potencial de uso dos compostos nitrogenados, agregando, assim, mais valor ao resíduo original.

Tabela VII: Compostos nitrogenados encontrados no bio-óleo derivado dos resíduos do café.

		Compostos Nitrogenados	33 compostos	16,0% do volume total
A	Amidas e Aminas	4 compostos	7,2% do volume dos nitrogenados	RNH ₂ e RCONH ₂
	Nitrilas	6 compostos	19,9% do volume dos nitrogenados	R – C ≡ N
B	Pirróis	4 compostos	7,6% do volume dos nitrogenados	
	Piridinas	5 compostos	5,8% do volume dos nitrogenados	
	Indóis	13 compostos	39,7% do volume dos nitrogenados	
	Cafeína	1 composto	19,8% do volume dos nitrogenados	

4.2.3 Caracterização dos biochars

A seleção do precursor para o desenvolvimento de carvões ativados de baixo custo depende de vários fatores. O precursor deve ser preferivelmente disponível, barato e não perigoso para a natureza. Além disso, para um bom desenvolvimento da superfície, características estruturais e texturais, são desejáveis altos teores de carbono fixo e baixa quantidade de cinzas.¹⁹⁵

Os biochars estudados apresentaram um teor de umidade entre 1,1% (amostra BFCV) e 2,6% (amostra BPC). A **Tabela VIII** resume os resultados dos teores de umidade, voláteis, cinzas, carbono fixo além da área BET para os 4 biochars estudados.

Tabela VIII: Teor de umidade, voláteis, cinzas, carbono fixo e área BET dos biochars estudados.

Biochar	Umidade (%)	Voláteis (%)	Cinzas (%)	Carbono Fixo (%)*	Área BET (m ² g ⁻¹)
BFCV	1,1	19,3	5,3	74,3	0,06
BRIC	1,2	21,9	11,4	65,5	≤ 0,05
BPC	2,6	29,9	6,9	60,6	≤ 0,05
BBC	1,4	29,2	4,4	65,0	≤ 0,05

*por diferença. BFCV= Biochar de fibra de coco verde; BRIC= Biochar de resíduo da indústria de café; BPC= Biochar de palha de cana-de-açúcar; BBC= Biochar de bagaço de cana-de-açúcar.

O teor de cinzas dos biochars estudados variou de 4,4 % (amostra BBC) até 11,4% (amostra BRIC). Como era de se esperar, a área superficial dos biochars foi bastante baixa, todas iguais ou abaixo de 0,06 (m²g⁻¹). É essa baixa área superficial dos biochars que torna necessária a ativação do biochar para fins adsorptivos, pois só assim os sítios ativos são gerados e o processo de adsorção será possível.

Os resultados das análises de cinzas do BFCV vão ao encontro dos resultados de Liu (2014) et al.²⁴⁷ Os autores realizaram a pirólise da fibra de coco obtendo 9,18% de cinzas no biochar (nesse trabalho encontrou-se 5,3%). Cabe salientar que esse biochar analisado pelos pesquisadores foi obtido pelo processo de pirólise que empregou uma temperatura final de 350 °C.²¹⁷ Rout et al., 2016,²⁴⁸ também trabalharam com a biomassa coco, mas utilizando a concha do mesmo. Obtiveram 7,04% de cinzas para o biochar da concha de coco sob um processo de aquecimento de 20 °C min⁻¹ chegando a uma temperatura de 575 °C. Nesse trabalho, o teor de voláteis obtido foi de 18,9% e o teor de carbono fixo foi de 71,3%.

O teor de cinzas do biochar de bagaço de cana foi o mais baixo entre as biomassas estudadas (4,4%). Zandersons, et al.(1999)²⁵⁰ analisaram biochar de bagaço de cana obtidos em diferentes temperaturas de pirólise. Os autores não observaram nenhuma correlação entre a temperatura de obtenção dos biochars e o seu teor de cinzas. A variação no teor de cinzas foi de 4,8% a 22,1%. Da mesma

forma, foi analisado o biochar conforme sua granulometria. Os autores concluíram que, quanto maior a granulometria do biochar, menor a quantidade de cinzas e maior a quantidade de voláteis e de carbono fixo. Jeong et al., 2016,²⁶³ também testaram diferentes temperaturas de pirólise para diferentes biomassas com a finalidade de analisar as diferenças entre os biochars produzidos. As temperaturas testadas foram de: 450, 550, 650 e 750 °C apresentando um acréscimo no teor de cinzas com o aumento da temperatura de pirólise: 353 g kg⁻¹ (para a temperatura de 450 °C) até 396 g kg⁻¹ (para a temperatura de 750 °C). Outro estudo realizado a fim de verificar a importância da temperatura de pirólise na composição do biochar de bagaço de cana foi realizada por Katyalet al., 2003.²⁵⁹ Os autores testaram diferentes temperaturas finais de pirólise (250, 300, 400, 500, 600 e 700 °C) e diferentes taxas de aquecimento (5, 20 e 30 °C min⁻¹). Os resultados mostraram que quanto maior a taxa de aquecimento, menor o teor final de cinzas no biochar, e, igualmente aos outros trabalhos, quanto maior a temperatura final de pirólise, maior o teor de cinzas. Carrier et al., 2012,²⁶⁰ utilizaram um reator de quartzo para a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar. A pirólise foi conduzida até 460 °C a 17 °C min⁻¹ e uma pressão de 8 kPa. O teor de cinzas para as amostras analisadas ficou entre 11,9% e 16,4 %.

Os resultados da análise elementar para as quatro amostras de biochar estão na **Tabela IX**. Desses valores, cabe ressaltar o aumento do teor de carbono e a diminuição da razão atômica H/C. O teor de carbono da amostra BRIC foi a maior dentre as amostras, assim como o teor de nitrogênio.

Tabela IX: Análise elementar (CHN) e razão atômica entre H/C dos biochars estudados.

Biochar	C (%)	H (%)	N (%)	H/C
BFCV	76,43	4,01	1,00	0,63
BRIC	80,35	2,26	1,00	0,34
BPC	69,48	3,56	0,38	0,62
BBC	71,67	3,57	0,46	0,60

BFCV= Biochar de fibra de coco verde; BRIC= Biochar de resíduo da indústria de café; BPC= Biochar de palha de cana-de-açúcar; BBG= Biochar de bagaço de cana-de-açúcar.

Outros autores também fizeram análise elementar de biochar oriundos de materiais lignocelulósicos obtendo valores similares.^{213,220-226,269,271-273,350,358,381-385}

Com relação à análise elementar dos biochars, a Iniciativa Internacional do Biochar (IBI, do inglês *International Biochar Initiative*)^{386,387} propõem três classes gerais de biochar determinadas pelo teor de carbono orgânico (C_{org}). Biochar com fração mássica de C_{org} (*carbono orgânico*) maior que 60% pertencem à classe 1, biochars com fração mássica de C_{org} entre 30 e 60% correspondem à classe 2 e, biochars com fração mássica de C_{org} entre 10 e 30% são de classe 3. Materiais com C_{org} menor que 10% ou com razão atômica H/C maior que 0,7 não devem ser classificados como biochar. Nesse contexto, todos os biochars analisados pertencem à classe 1, com carbono orgânico maior que 60%.

A IBI também argumenta que é preferível o uso da fração molar H/C em relação à O/C para determinar a estabilidade do carbono, visto que o hidrogênio é determinado experimentalmente, enquanto o oxigênio geralmente é estimado por diferença em relação aos principais componentes.^{386,387} A Fundação Europeia de Biochar (EBF, do inglês *European Biochar Foundation*)³⁸⁸ também desenvolveu sua classificação de biochars. De acordo com a Fundação, a fração mássica de carbono deve ser maior que 50% e a razão H/C deve ser menor que 0,7. Em concordância com o IBI, o EBF afirma que as medidas H/C são preferenciais às medidas O/C e que o teor de carbono junto com a razão molar H/C é suficiente para classificar o material como um biochar. Biochars com fração mássica menor que 50% são referenciados como bio-carbono-minerais pela EBF. A razão molar H/C permite uma correlação razoável com o teor de voláteis de biochars. Esta razão também se correlaciona com o teor de carbono fixo dos biochars.^{350,381,389}

Nos biochars analisados, observou-se uma correlação direta com os valores da razão molar (H/C) em relação ao teor de voláteis e uma correlação inversa desta razão com o teor de carbono fixo (**Tabelas VIII e IX**). Para biochars com proporções decrescentes de razão atômica H/C observa-se um aumento de estruturas aromáticas, correspondendo também a um maior poder calorífico do biochar; sendo assim, razões atômicas H/C decrescentes mostram biochars com maior valor energético; esse fato é devido ao conteúdo energético das ligações C-H que é inferior ao conteúdo energético das ligações C-C e C=C de estruturas condensadas.⁵⁰

Com relação às análises de adsorção-dessorção, a **Figura 21** mostra as isotermas para os 4 biochars estudados. A isoterma obtida é do tipo II, para os

quatro carvões, sendo característica de um material não poroso ou macroporoso. Como era de se esperar, o biochar produzido não apresenta uma quantidade de micro e mesoporos significativa.³⁸⁸

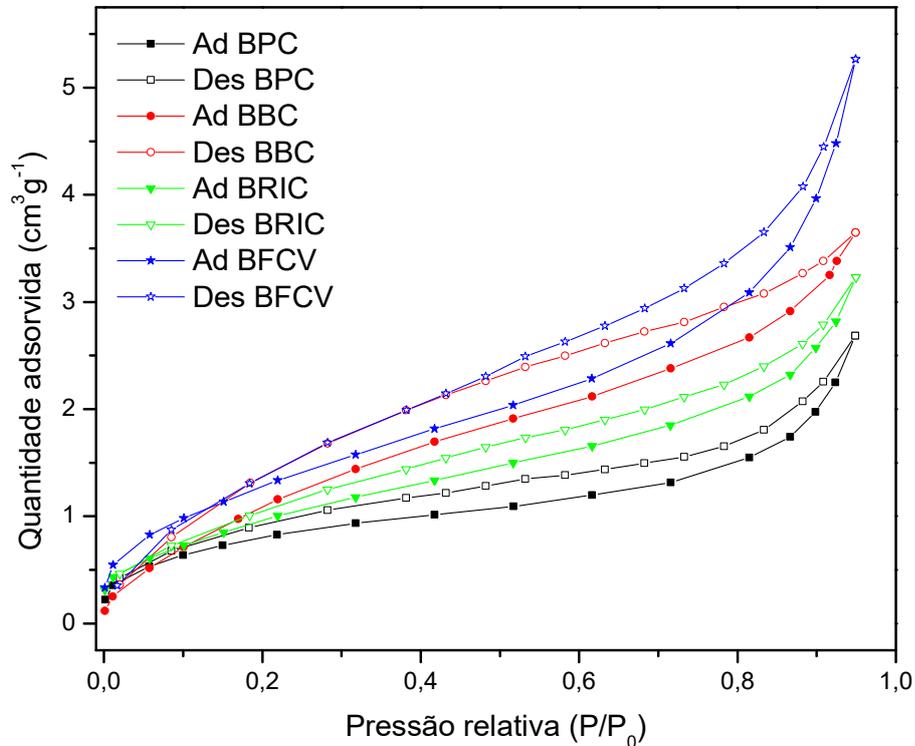


Figura 21: Isotermas de adsorção (Ad) -desorção (Des) de N_2 para os biochars: BFCV (azul), BRIC (verde), BPC (preto) e BBC (vermelho).

4.3 PRODUÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

Após o processo de ativação dos biochars estudados, foi calculado o rendimento final considerando o biochar como ponto de partida e também considerando a biomassa como ponto de partida (**Tabela X**).

Tabela X: Rendimento de produção dos carvões ativados.

Amostra	Rendimento (%)	
	partindo do biochar	partindo da biomassa
CAFCV	65,3	19,5
CARIC	44,2	13,0
CAPC	57,5	15,8
CABC	72,5	16,0

CAFCV= Carvão ativado de fibra de coco verde; CARIC= Carvão ativado de resíduo da indústria de café; CAPC= Carvão ativado de palha de cana-de-açúcar; CABG= Carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar.

A amostra com maior rendimento foi a de bagaço de cana (amostra BC) com mais de 72% de rendimento (em relação ao biochar). Ao contrário, com menor rendimento, a amostra deCA.

O biochar ativado da pele de prata do café (CARIC) teve menos de 50% de rendimento seguida da amostra de palha de cana (amostra CAPC) com 57,5%. Valor de rendimentos altos podem não ser tão desejáveis visto que nesses processos a formação dos poros pode não ser tão eficiente. Ao contrário, rendimentos baixos podem significar maior formação de poros e conseqüentemente, maior área superficial do carvão.

Esses resultados corroboram resultados anteriores já obtidos por outros pesquisadores, no mesmo tipo de amostras ou em carvões similares.^{80,124,264,390-393}

4.3.1 Caracterização dos carvões ativados

Uma característica importante dos carvões ativados é a diferença de acidez e basicidade, que pode ser medida pelo pH no ponto de carga zero (pH_{PZC}).³⁹⁴ Na **Tabela XI** podemos observar os resultados das medidas de pH_{PZC} .

Tabela XI: Teor de umidade, voláteis, cinzas, carbono fixo e pH_{PZC} dos carvões ativados estudados.

Carvão	Umidade (%)	Voláteis (%)	Cinzas (%)	Carbono Fixo (%)*	pH_{PZC}
CAFCV	3,6	14,1	8,5	73,8	6,3
CARIC	3,4	16,3	16,1	64,2	7,3
CAPC	4,2	11,7	11,2	72,9	5,9
CABC	6,0	8,5	6,5	79,0	6,9

*por diferença. CAFCV= Carvão ativado de fibra de coco verde; CARIC= Carvão ativado de resíduo da indústria de café; CAPC= carvão ativado de palha de cana-de-açúcar; CABC= Carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar.

A carga superficial predominante (positiva ou negativa) na superfície do CA, depende do pH da solução em que ele se encontra. Sendo assim, em soluções com pH abaixo do pH_{PZC} , o CA apresenta carga superficial positiva (+) e acima carga negativa (-).³⁹⁴ Podemos identificar que, pela curvatura do gráfico, as amostras CAFCV e CABC apresentaram uma rápida estabilização do pH, já com uma razão

mássica de 8% (m/V). Para a amostra CARIC a estabilização ocorreu na razão mássica de 6%; e, para a amostra CAPC a estabilização só ocorreu na razão mássica de 2%.

Observa-se que os quatro carvões apresentaram pH_{PZC} próximos a neutralidade (entre 5,9 e 7,3); contudo, as amostras CAFCV e CAPC podem ser consideradas de superfície levemente ácidas; a amostra CABC, neutra; e, a amostra CARIC, a qual apresentou o maior valor de pH_{PZC} (7,3), pode ser considerada de superfície básica. Já era esperado que essa amostra apresentasse pH_{PZC} básico por conter um maior teor de compostos nitrogenados. Em comparação à literatura, os resultados podem ser bastante variados até porque há ainda a possibilidade de modificar a estrutura do CA alterando sua superfície e assim, sua carga superficial conforme a finalidade proposta. Assim, Phan et al.²⁷² obtiveram um CA de fibra de coco com pH_{PZC} entre 8,8 e 4,9 para os processos de ativação física e ativação química respectivamente; Nabais et al.²⁵⁶ obtiveram, a partir da ativação física com CO_2 , um pH_{PZC} igual a 10 para o biochar da fibra de coco.

Os pH_{PZC} obtidos para amostras de grãos de café por Reffas et al.²⁷⁴ variou de 3,7 a 7,4 conforme a razão mássica de impregnação por ácido fosfórico. Já Flores-Cano et al.²⁹¹ obtiveram um pH_{PZC} entre 2,4 e 4,7 para resíduos de café usando ácido fosfórico como agente ativante. Mubarik et al.³⁹⁵ também produziram CA de bagaço de cana-de-açúcar obtendo um carvão levemente ácido (com pH_{PZC} 5).

Outras análises dos carvões podem ser visualizadas na **Tabela XI** que resume os resultados dos experimentos de umidade, voláteis, cinzas, carbono fixo e pH_{PZC} para os 4 carvões estudados.

Os carvões ativados produzidos apresentaram um teor de umidade entre 3,4% (amostra CAPC) e 6,0% (amostra CABC). Dependendo principalmente da biomassa utilizada e método de preparação do carvão, o teor de cinzas pode ser baixo (0,1 – 1%) ou alcançar mais de 20%.^{396,397} Em geral, teores de cinzas relativamente elevados produzem biochars com teores de carbono fixo relativamente baixos; isso é atribuído ao alto teor de cinzas que inibe a produção de formas de carbono aromático. O maior teor de carbono fixo foi observado para a amostra CABC (**Tabela XI**) que possui um menor teor de cinzas. Neste contexto, apenas a amostra CAFCV não apresentou essa proporção com relação às demais.^{398,399} O

rendimento em carbono fixo apresentarelacão diretamente proporcional à densidade básica e aos teores de lignina e inversamente proporcional ao teor de holocelulose.²⁴⁵

Os difratogramas das amostras (análise de raio-X) estudadas (**ApêndiceC**) não apresentaram picos de difração característicos de materiais cristalinos, e sim um padrão típico de um sólido amorfo. Ou seja, em nenhum carvão observou-se uma ordenação cristalina de longo alcance que caracterizaria um material cristalino.

A análise do teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio (por diferença) (**Tabela XII**) mostrou que os carvões atingiram um alto teor de carbono e uma baixa relação molar H/C.

Tabela XII: Análise elementar (CHN) e razão atômica entre H/C dos carvões ativado estudados.

CA	C (%)	H (%)	N (%)	H/C
CAFCV	62,85	3,19	0,87	0,61
CARIC	73,65	1,87	1,74	0,30
CAPC	68,36	2,09	0,78	0,37
CABC	74,78	2,99	0,69	0,48

CAFCV= Biochar de fibra de coco verde; CARIC= Biochar de resíduo da indústria de café; CAPC= Biochar de palha de cana-de-açúcar; CABG= Biochar de bagaço de cana-de-açúcar.

A diminuição do teor de carbono em relação aos respectivos biochars já era esperado pelas reação do agente ativante (K_2CO_3) que produz CO_2 . Apesar disso, a diminuição da razão atômica H/C com relação aos respectivos biochars mostra que o CA é um material com maior capacidade energética dos que seus respectivos biochars.⁵⁰ Mais uma vez a amostra CARIC foi a que apresentou maior teor de nitrogênio, apresentando também a menor relação molar H/C.

Esses resultados são similares aos encontrados por Nabais et al., 2008,²⁵⁶ que utilizaram o endocarpo do café como material de partida para produção de CA, Kante, 2012,²⁷³ e Reffas, 2010²⁷⁴ que utilizaram os grãos do café como matéria prima. Os trabalhos com fibra e casca de coco também corroboram os resultados da análise elementar por CHN deste trabalho, como por exemplo, Liu et al., 2014,²⁴⁷, Phan et al., 2006,²⁷² Rout et al., 2016,²⁴⁸ Kumagai et al., 2010,²⁹⁰ e Rashidi et

al.,2012.²⁷⁶ Os trabalhos com palha e bagaço de cana-de-açúcar também demonstram resultados similares.^{249,260,263,275,356}

Com relação às análises de adsorção-dessorção, a **Figura 22** mostra as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para o CA.

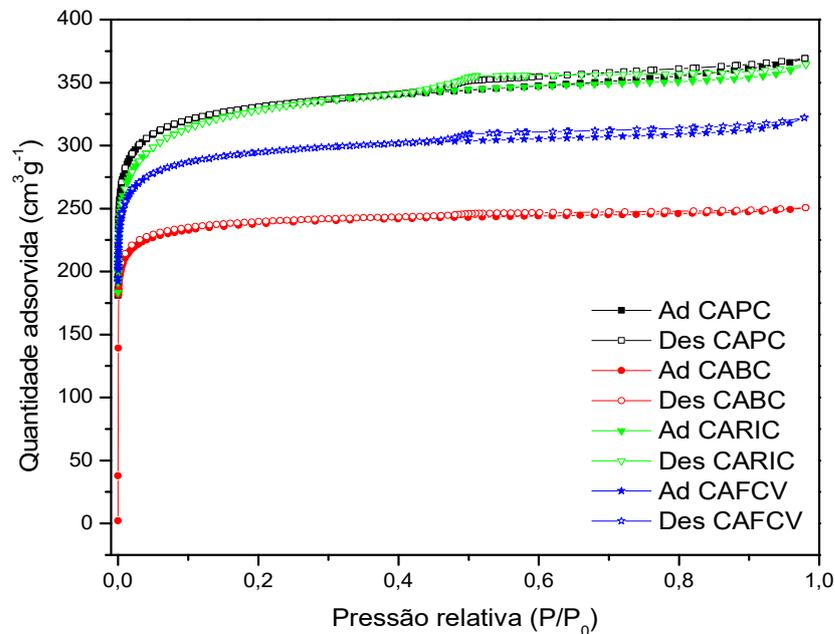


Figura 22: Isotermas de adsorção(Ad) – dessorção(Des) de N₂ para a amostra CAFCV (azul), CARIC (verde), CAPC (preto) e CABC (vermelho).

A isoterma mostra ser do tipo I, que se caracterizam por serem obtidas de sólidos microporos tendo como principal exemplo os carvões ativados e as zeólitas de peneira molecular. Outro fator é a grande diferença da isoterma obtida dos biochars (**Figura 22**) em relação às isotermas obtidas pelos carvões ativados, mostrando claramente que o biochar (que era um material não poroso ou macroporoso) foi transformado em um material com alta porosidade.

Sabendo da alta micro e/ou mesoporosidade dos carvões, aplicou-se os métodos BJH (mesoporos) e DFT (microporos) para os carvões em estudo, cujos resultados podem ser vistos nas **Figuras 23** e **24**, respectivamente. Os resultados mostram que as amostras possuem perfis similares (muito provavelmente por serem obtidas pelo mesmo método de ativação) e que os microporos se sobressaem aos mesoporos.

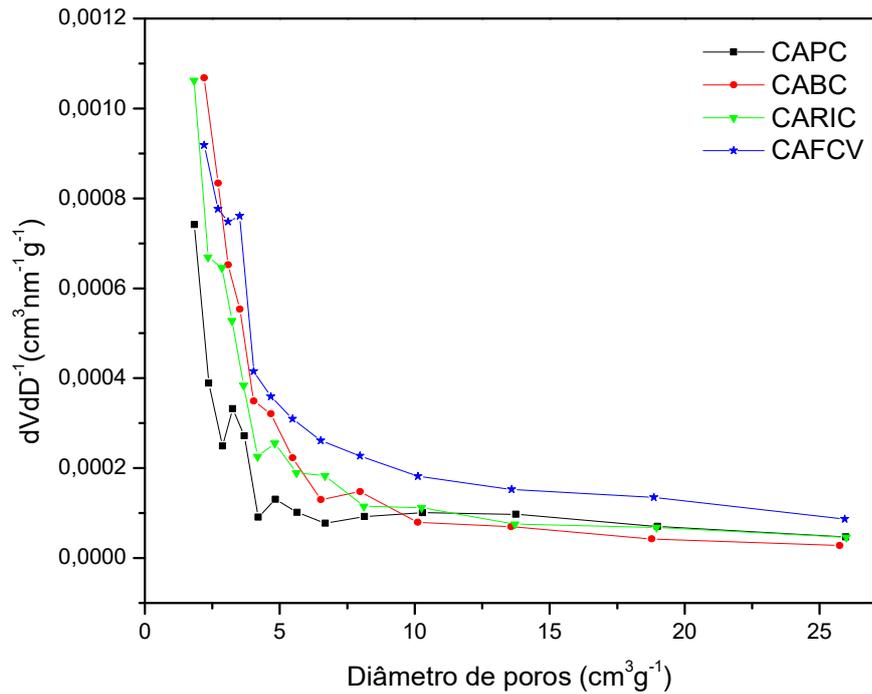


Figura 23: Curva de distribuição de mesoporos pelo método BJH dos carvões ativados estudados.

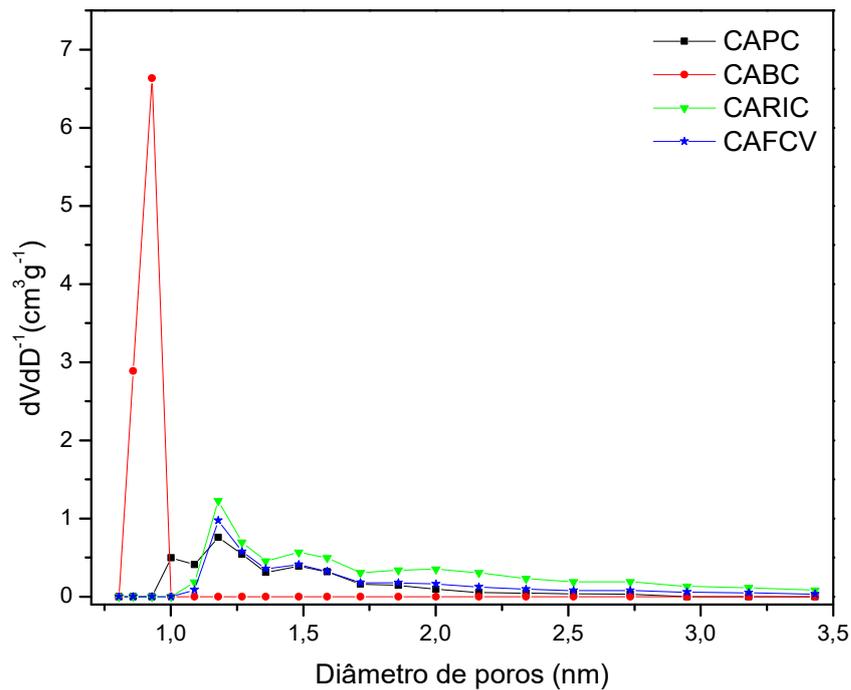


Figura 24: Curva de distribuição de microporos pelo método DFT dos carvões ativados estudados.

Para as curvas da **Figura 24**, observa-se que o máximo na curva de distribuição de microporos para o carvão do bagaço de cana foi de 0,93 nm. Para os demais carvões, esse máximo se dá em 1,17 nm mostrando que a distribuição dos poros nos carvões é predominantemente de microporos.

A **Tabela XIII** mostra os resultados para as análises de adsorção-dessorção de gases e vapores com relação à área superficial dos carvões (BET) e a classificação do volume dos poros dos carvões.

A classificação quanto ao tamanho de poros é especificada pela IUPAC caracterizando-se como microporos os poros com largura interna menor que 2 nm (20 Å), mesoporos para poros que possuem largura de 2 a 50 nm (20 Å e 500 Å), e macroporos os poros de largura interna maior que 50 nm (500 Å). Dentro dos microporos, ainda há a classificação em ultra microporo ($\leq 0,7$ nm) e super microporo (de 0,7 a 2 nm).³⁸⁵

Tabela XIII: Valores de área BET e volume de poros (micro, ultra, superporos, mesoporos e total) para os carvões ativados estudados.

Carvão	Área BET (m^2g^{-1})	Vol _{micro} (cm^3g^{-1})	Vol _{ultra} (cm^3g^{-1})	Vol _{super} (cm^3g^{-1})	Vol _{meso} (cm^3g^{-1})	Vol _{Total} (cm^3g^{-1})
CAFCV	1.130	0,50	0,25	0,25	0,05	0,55
CARIC	1.308	0,59	0,18	0,41	0,07	0,62
CAPC	1.185	0,50	0,27	0,23	0,08	0,58
CABC	791	0,34	0,11	0,23	0,03	0,37

CAFCV= Carvão ativado de fibra de coco verde; CARIC= Carvão ativado de resíduo da indústria de café; CAPC= Carvão ativado de palha de cana-de-açúcar; CABG= Carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar.

De maneira geral, observa-se que há uma relação direta do rendimento do processo de obtenção do CA com relação à área superficial; baixos rendimentos do processo de ativação podem significar maior formação de poros e levar a maiores áreas superficiais dos carvões. Isso ratifica o que era esperado onde, por exemplo, a amostra CARIC teve a maior área superficial ($1.308 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) tendo o menor rendimento durante a ativação (**Tabela X**, 44,2%).

Na **Tabela XIII** podemos observar que o volume de microporos é, cerca de 10 vezes maior ($0,5 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ contra $0,05 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) que os mesoporos para o carvão da fibra de coco verde. Os outros carvões apresentam uma proporção similar e, o menor volume de microporos foi para a amostra de carvão de bagaço de cana. Porém a proporção de micro e mesoporos é bastante semelhante às demais amostras. O que afeta o menor volume de microporos da amostra de carvão do bagaço de cana é que a seu volume total de poros e área superficial total já é

significativamente menor que os demais carvões. A área superficial BET encontrada para as amostras analisadas é maior ou equivalente à maioria dos resultados obtidos por outros autores para amostras de outras biomassas brasileiras.⁴⁰⁰⁻⁴⁰⁴

Analisando as amostras individualmente, a amostra CAFCV se destacou pelo alto teor de voláteis e baixo teor de cinzas (**Tabela XI**), comparativamente às outras amostras.

Alguns trabalhos relatam o uso da fibra de coco verde para produção de CA, bem como mostram resultados semelhantes aos encontrados no presente estudo. Phan et al., 2006,²⁷² utilizaram juta e fibra de coco para produzir CA para aplicações em tratamento de água. Os autores utilizaram dois tipos de ativação: química e física. Na ativação física, as fibras foram submetidas a 950°C de temperatura em atmosfera inerte, seguido da ativação com CO₂ na mesma temperatura. Na ativação química, as fibras foram impregnadas em uma solução de ácido fosfórico e aquecidas a 900°C em atmosfera inerte. Os autores conseguiram maiores áreas superficiais para a fibra de coco verde (em comparação com a juta) e, comparando os dois tipos de ativação, a ativação química conseguiu resultados levemente superiores à ativação física (em termos de área BET – 1303 contra 1088 m²g⁻¹). Como conclusão final, após os testes de adsorção, os autores concluíram que a ativação química foi mais eficiente para produzir um carvão de melhor qualidade para o processo de adsorção em matriz aquosa.

Cambuim, 2009,⁸¹ utilizou o endocarpo de coco para produzir CA utilizando ativação química (com ácido fosfórico - H₃PO₄), física (com vapor d'água), e química e física no mesmo carvão. A utilização de ativação química e física no mesmo carvão apresentou áreas maiores (em torno de 1500 m²g⁻¹), contudo, em todos os testes realizados, os valores de área BET foram maiores que 1.100 m²g⁻¹. O pH_{PZC} dos carvões estudados foi de 4,31 (abaixo de 6,3 determinado no carvão da fibra de coco nesse trabalho).

A respeito do CA da pele de prata do café (amostra CARIC), as amostras foram as que apresentaram menor teor de umidade e carbono fixo e maior teor de voláteis e cinzas (**Tabela XI**). O pH_{PZC} foi o maior entre todos os materiais estudados (7,3), provavelmente devido a quantidade de compostos nitrogenados presentes na amostra inicial que conferem um caráter mais básico ao material. Os principais

trabalhos encontrados na literatura para esse tipo de amostra mostram resultados similares aos encontrados no presente trabalho.

Brum et al., 2008,⁴⁰⁵ também utilizaram resíduos da indústria do café para produzir CA. Esse trabalho foi realizado com a mesma parte do grão do café usado no presente trabalho: a pele de prata. A pele de prata foi impregnada com cloreto de zinco (ZnCl_2) na proporção de 1:1 e ativada a 500°C por 3 h. em um forno tubular horizontal em atmosfera de N_2 . Os autores realizaram testes para avaliar a área superficial do CA produzido. A área superficial encontrada foi de $521,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, bastante abaixo da área BET encontrada nesse trabalho ($1315 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a amostra RIC). Os autores concluíram que o pergaminho mostrou-se um bom precursor para a produção de CA mesmo tendo valores de área superficial e volume total de poro menor que carvões comerciais.

Nabais et al., 2008,²⁵⁶ utilizaram dois tipos de ativação para o endocarpo de café: ativação por vapor e por CO_2 . O teor de cinzas para as amostras ficou entre 11,8% e 22,4%, similar aos valores encontrados nesse trabalho para a pele de prata da semente do café (amostras CARIC) que ficou em 16,1%. O pH_{PZC} ficou em torno de 10 e 11 para todas as amostras, diferindo dos resultados do presente trabalho. Apesar de a amostra de pele de prata do grão do café ter ficado com o maior valor de pH_{PZC} entre as amostras analisadas (7,3 para a amostra CARIC), esse valor é bem abaixo do encontrado por Nabais. Mesmo assim, a amostra apresentou um caráter básico, diferente das demais amostras estudadas que apresentaram um pH_{PZC} abaixo de 7. Com relação à área BET, os autores chegaram no valor de $1.287 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Para a pele de prata, neste trabalho, foi encontrado o valor de $1.315 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ o mais alto dentre as amostras estudadas, ou seja, valor até um pouco superior ao encontrado pelos autores supracitados. O volume dos poros variou entre 0,28 a $0,49 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

Reffas et al., 2010,²⁷⁴ pirolisaram grãos de café arábica impregnados com diferentes razões de ácido fosfórico para produzir CA. Obtiveram pH_{PZC} variando de 3,7 a 7,4. A área superficial ficou entre $514 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (menor razão de ácido fosfórico) e $925 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (maior razão de ácido fosfórico). O volume total de poros variou de 0,28 $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ a $0,71 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

Boonamnuyvitaya et al., 2005,²⁴⁶ utilizaram o resíduo da indústria do café para produzir CA obtendo uma área máxima (dentre as diferentes condições de

ativação) de $914 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, valor abaixo do encontrado neste estudo. O teor de voláteis variou entre 26 e 37%, cinzas entre 5 e 11% e carbono fixo variou de 38 a 60%. Essa variação é devida aos diferentes métodos de ativação utilizados.

As amostras CAPC e CABC apresentaram resultados similares na maioria das análises mostradas na **Tabela XI**. As maiores diferenças foram no teor de cinzas (11,2% para o CAPC e 6,5% para o CABC) e na área BET (**Tabela XIII**). A amostra CABC foi a que resultou num carvão com menor área superficial ($791 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), quando comparado aos outros carvões. Apesar disso, é considerada uma área superficial relativamente alta para um carvão oriundo de uma biomassa que é um resíduo agroindustrial.

Carrier et al., 2012,²⁶⁰ produziram CA a partir da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar. Os teores de cinzas e voláteis ficaram acima dos encontrados neste trabalho (entre 12 e 22% para as cinzas contra 6,5% e; entre 19 e 22% para voláteis contra 8,5%). O teor de carbono fixo, por consequência, foi menor do que o do presente trabalho (28 a 73% contra 79% para a amostra BC). Os autores produziram CA com área superficial BET entre 441 e $570 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, abaixo da área da amostra oriunda do bagaço de cana (amostra BC, $791 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e volume de microporo de $0,13$ - $0,18 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (menor que o volume de poro encontrado para a amostra BC, $0,34 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Gonçalves et al., 2016,²⁶⁴ ativaram biochar de bagaço de cana e melão com CO_2 . Os autores conseguiram áreas superficiais próximas a $900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume de poro de até $0,17 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

Com relação ao tipo de ativação química por K_2CO_3 , há relatos de trabalhos que obtiveram resultados de área BET e volume de micro e mesoporo semelhantes aos encontrados nesse trabalho, contudo, esses trabalhos utilizaram biomassas diferentes para produzir os carvões ativados.

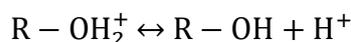
Pode-se citar o trabalho de Galhetas et al., 2015,²¹⁴ que utilizaram resíduos de pinus e de sisal obtendo áreas superficiais próximas de $1.000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume de microporo entre $0,36$ e $0,45 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ com ativação química por K_2CO_3 . Outro trabalho de destaque que utilizou a ativação com K_2CO_3 foi o realizado por Mestre et al., 2014.²¹⁶ O material precursor foi o resíduo da indústria de cortiça e os autores conseguiram chegar a um carvão com área BET próxima de $1.000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ além de um volume de microporo entre $0,3$ e $0,4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Outros trabalhos também obtiveram

resultados aproximados a respeito da ativação química por K_2CO_3 .^{206,211,216-219,221,222,224,340}

4.4 ESTUDO DA ADSORÇÃO DE COBRE II

Para estudos de metais em soluções aquosas, o pH é um parâmetro importante no processo porque afeta a química da solução aquosa e os locais de ligação da superfície adsorvente. A relação entre o pH e a eficiência da adsorção de cobre pode ser interpretada pelos efeitos do pH sobre: (1) associação/dissociação de grupos funcionais da superfície do carbono ativado; (2) as cargas de superfície; (3) a formação de espécies iônicas, e (4) as interações entre grupos funcionais e íons metálicos. Abaixo do pH 5, as principais espécies envolvidas no processo de adsorção são íons livres Cu (II).⁴⁰⁶ A baixos pH's, a repulsão elétrica entre íons Cu (II) e grupos funcionais carregados positivamente na superfície do carbono são responsáveis pela baixa adsorção de Cu^{+2} . Além disso, a superfície total do carbono torna-se positiva e dificulta a ligação de íons metálicos carregados positivamente. Com valores de pH superiores a 5,0, ocorre a precipitação de hidróxidos metálicos insolúveis, o que restringe os estudos de adsorção. Este efeito pode ser explicado pela interação e equilíbrio das espécies de Cu (II), $Cu(OH)^+$ e $Cu(OH)_2$ com os grupos funcionais na superfície do carbono ativado, de acordo com as equações abaixo.⁴⁰⁷

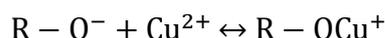
Reação 05: Modificações na Hidroxila Superficial do Biochar Ativado (1)



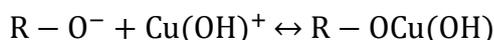
Reação 06: Modificações na Hidroxila Superficial do Biochar Ativado (2)



Reação 07: Adsorção dos íons Cu(II) do Biochar Ativado (1)



Reação 08: Adsorção dos íons Cu(II) do Biochar Ativado (2)



Onde, R representa o sítio ativo na superfície do CA; $R - OH_2^+$, $R - OH$, $R - O^-$ representam diferentes formas de apresentação do grupo funcional

hidroxilanasuperfície (protonado, neutro e ionizado); e, $R - OCu^+$ and $R - OCu(OH)$ são as espécies que envolvem o cobre. A partir disso, e com base na literatura consultada sobre adsorção de cobre II, o pH selecionado para todos os experimentos foi 5.⁴⁰⁸⁻⁴¹⁰

Os resultados experimentais para a remoção de cobre nos quatro carvões ativados testados na faixa de concentração de metal de 500 a 1000 mg L⁻¹ usando 0,125 g de CA para 25 mL de solução de Cu (II) são mostrados na **Figura 25**. As diferentes concentrações de Cu (II) resultaram em diferentes capacidades de adsorção. A quantidade de íons metálicos adsorvidos no carbono ativado em equilíbrio variou de 20,0 a 28,6 mg g⁻¹ (para CAFCV); 64,8 a 93,3 mg g⁻¹ (para CARIC); 76,7 a 135,7 mg g⁻¹ (para CAPC); 13,3 a 16,7 mg g⁻¹ (para CABC). Em todas as amostras (exceto CAFCV), o valor q (capacidade de adsorção) aumentou com o aumento da concentração, ou seja, as capacidades máximas de sorção de CARIC, CAPC e CABC foram atingidas na concentração 1000 mg L⁻¹.

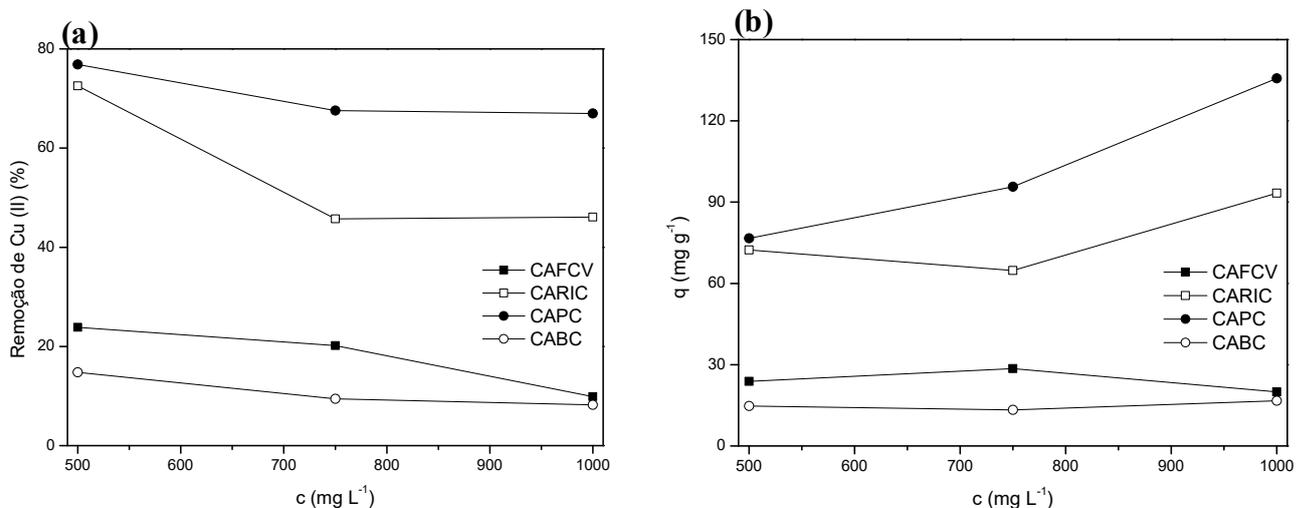


Figura 25: Efeito da concentração inicial de Cu (II) sobre a (a) eficiência (%) e (b) capacidade (mg g⁻¹) de adsorção dos diferentes carvões.

O aumento da capacidade de adsorção pode ser devido ao fato de que a alta concentração de íons metálicos proporciona maior força motriz para superar todas as resistências de transferência de massa da fase aquosa para a fase sólida resultando em maior probabilidade de colisão entre íons metálicos e os sítios ativos do CA.⁴¹¹ A concentração inicial ideal de metal para todas as amostras foi de 1000 mg L⁻¹ (**Figura 25**).

As capacidades de adsorção do CARIC ($93,3 \text{ mg g}^{-1}$) e CAPC ($135,7 \text{ mg g}^{-1}$) indicam que os carbonos ativados, derivados da pele de prata e da palha de cana-de-açúcar, possuem extraordinária capacidade de adsorção de Cu(II). Esses valores são quase uma ordem de grandeza maior em comparação com as capacidades de adsorção de CA obtido de outras biomassas.^{344,408,409} Estes dados mostram a importância da área superficial e do volume de mesoporos dos carvões no processo de adsorção de íons metálicos, uma vez que ambas as amostras são aquelas que apresentaram maiores áreas superficiais e volumes de mesoporos em relação aos outros carbonos ativados estudados (**Tabela XIV**). Outro fator que deve explicar as diferenças na quantidade adsorvida é a química superficial de cada carvão e as características dos microporos.^{412,413}

A influência do tempo de contato entre a solução aquosa contendo Cu (II) sobre a adsorção nos quatro carvões ativados produzidos também foi estudada no intervalo de 1 min a 24 h. Os resultados correspondentes são mostrados na **Figura 26**.

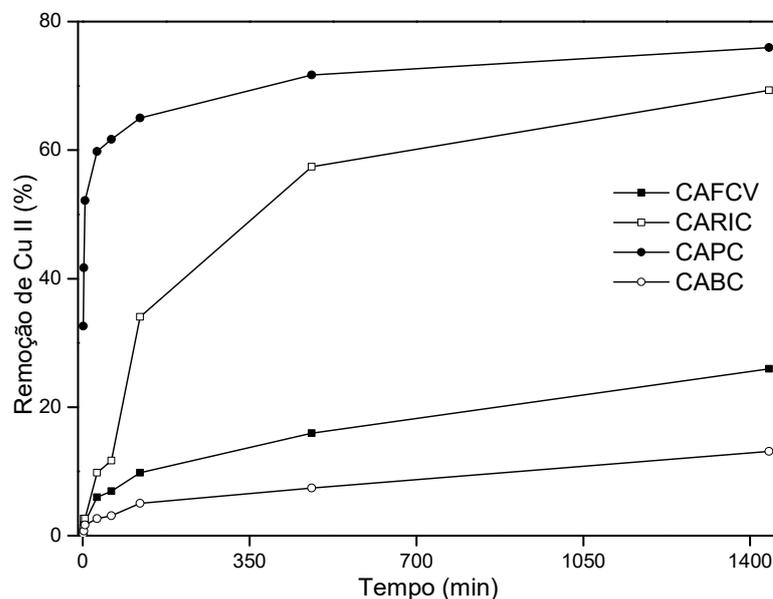


Figura 26: Efeito do tempo de contato sobre a eficiência de remoção (%) do Cu (II) nos diferentes carvões ativados estudados.

Em todos os casos, a taxa de remoção de metal foi rápida durante o estágio inicial, devido ao gradiente de concentração do Cu (II) no início que exibiu uma força motriz alta para a migração de íons de cobre da solução para a superfície dos carbonos ativados. Além disso, a área de superfície disponível para a adsorção de

Cu (II) no início do processo era muito maior, propiciando maior velocidade de remoção dos íons. Posteriormente, a taxa de adsorção foi menor e, finalmente, aproximou-se do equilíbrio, atingindo um platô (principalmente para as amostras CARIC e CAPC) após 480 min (8 horas) de contato entre as duas fases. As curvas apresentam leve inclinação positiva indicando possibilidade de aumento na adsorção após o tempo máximo estipulado no experimento. O CA derivado da palha de cana-de-açúcar (CAPC) foi a amostra que mais se aproximou da adsorção máxima atingindo, em 24 horas, 76% de remoção (**Figura 26**).

Após os experimentos em água mili-Q, foram realizadas extrações usando uma amostra real (água de rio) fortificada com cobre, com objetivo de avaliar a influência dos componentes presentes na água (efeito da matriz), como compostos orgânicos dissolvidos e sais minerais. A comparação entre os resultados obtidos para a remoção a partir da água do rio e a partir da água milli-Q pode ser observada na **Figura 27**.

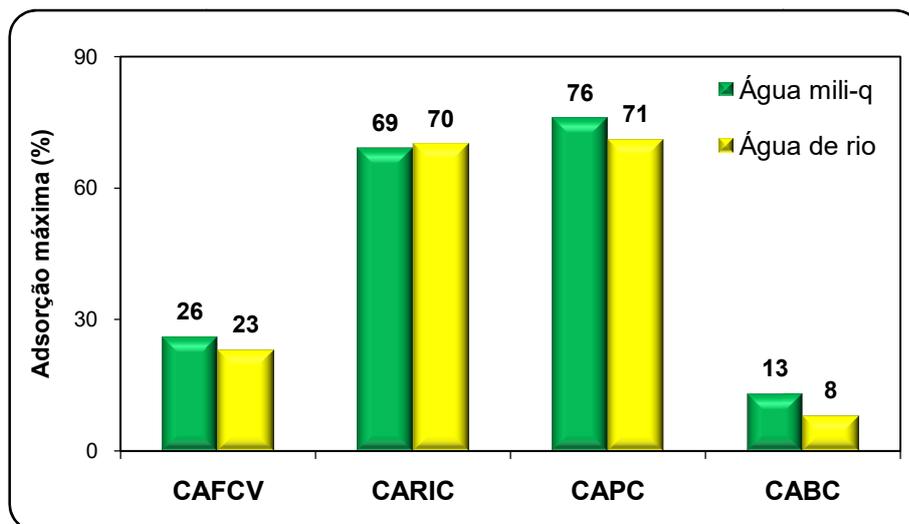


Figura 27: Avaliação do efeito da matriz sobre a capacidade máxima de adsorção do Cu (II) em solução aquosa usando os 4 carvões ativados produzidos neste trabalho.

Os experimentos foram realizados nas condições ótimas estabelecidas durante o experimento anterior: 500 mL de água, 2,5 g de CA e 24 horas de extração. A remoção de cobre foi de 23%, 70%, 71% e 8% para as amostras CAFCV, CARIC, CAPC e CABC, respectivamente, confirmando a tendência dos resultados obtidos com água mili-Q, em que a remoção máxima foi de 26%, 69%, 76% e 13%, para as mesmas amostras, confirmando a ausência do efeito de matriz.

Esses resultados demonstram a maior eficiência dos carvões ativados derivados das amostras RIC e PC produzidos nesse trabalho na remoção de cobre de águas superficiais.

4.5 RESUMO DOS RESULTADOS

As análises realizadas nas biomassas estudadas mostraram resultados interessantes e que foram ao encontro da literatura. As biomassas apresentaram resultados típicos de biomassas lignocelulósicas. Já o processo pirolítico mostrou a diferença entre os resultados de rendimento dos produtos obtidos. Enquanto as amostras de fibra de coco verde (FCV) e resíduo da indústria do café (RIC) apresentaram maiores rendimentos de biochar, as amostras de bagaço de cana apresentaram os menores teores de biochar. Em contrapartida os bagaços de cana apresentaram os maiores rendimentos de bio-óleo; estas amostras também apresentaram os maiores valores de GNC (gases não condensáveis ou perdas).

A análise dos bio-óleos gerados por GC×GC/qMS mostrou-se eficiente para identificar os compostos orgânicos voláteis presentes nas amostras estudadas. Foram identificados compostos de interesse para indústria química e farmacêutica (como o fenol, o guaicol, o siringol, além de outros fenóis ramificados), que podem vir a ser extraídos para ser usados como precursor em reações químicas ou diretamente na síntese de produtos. Além destes, foram encontrados compostos distintos quando a biomassa estudada apresentou origem e composição muito diferente, como foi o caso do resíduo de café, no qual foram identificados compostos nitrogenados, em especial heteroatômicos aromáticos (pirróis, indóis e piridinas) com importante aplicação farmacológica.

A caracterização dos biochars mostrou que os mesmos são bastante similares entre si, mostrando que as diferenças entre as biomassas foram mais relacionadas aos compostos voláteis do que a estrutura lignocelulósica. Contudo, observou-se algumas características intrínsecas ao tipo de biomassa utilizado, como diferenças nos teores de cinzas, e na análise de CHN, que devem influenciar nas características do CA produzido.

O processo de ativação dos biochars mostrou-se eficiente e ambientalmente favorável, quando comparado aos demais resultados encontrados na literatura. O reagente utilizado (carbonato de potássio) foi eficaz no processo de aumento da

área superficial dos biochars, ao mesmo tempo que é um reagente de baixo custo e “ambientalmente amigável”. Obteve-se áreas superficiais bastante elevadas (todas acima de $1.000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com exceção da amostra de bagaço de cana), quando comparadas às áreas superficiais de outros carvões oriundos de biomassas.

Os carbonos ativados produzidos revelaram-se bons adsorventes para íons metálicos (Cu^{2+}) a partir de solução aquosa, para todas as amostras, principalmente devido à química da superfície e suas características de microporosidade. A adsorção do CA da palha de cana-de-açúcar para a remoção de íons metálicos da matriz aquosa foi excelente (de $135,7 \text{ mg g}^{-1}$), tendo atingido também uma recuperação de 71% quando usado em amostra real de água de rio. Comportamento similar foi encontrado para o CA produzido a partir do resíduo de café ($93,3 \text{ mg g}^{-1}$ de capacidade sortiva e 70% de extração).

Esses resultados mostraram que é possível produzir CA de alta qualidade a partir de resíduos agroindustriais como os estudados aqui. A vantagem não é apenas no custo da matéria-prima, agregando valor a um desperdício ambiental não utilizado adequadamente, mas também na qualidade do produto, que atinge áreas superficiais semelhantes e, por vezes, muito superiores, aos carbonos ativados produzidos em escala comercial.

De maneira geral, a análise dos resultados obtidos neste estudo sugere que as condições do processo pirolítico adotado, juntamente com o processo de ativação química utilizada, configuram uma rota apropriada para a obtenção de material microporoso das 4 biomassas estudadas.

5 CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

Considerando os objetivos propostos neste trabalho, verificou-se que todos foram atingidos, conforme descrito a seguir:

- É possível aproveitar de forma integrada resíduos finais e atualmente descartáveis da agroindústria do café, do coco e da cana-de-açúcar através do processo de pirólise;
- Entre os produtos gerados neste processo destacam-se o bio-óleo e o biochar, os quais apresentam formas diferentes de aproveitamento e de transformação:
- Para o bio-óleo podem ser indicados os usos industriais como fonte de fenóis (alquilados e metoxilados), de cetonas cíclicas (especialmente com cinco e seis membros), de furfurale derivados (incluindo lactonas como as furanonas), além de compostos nitrogenados (especialmente heteroaromáticos), tanto na indústria química como de alimentos e até fármacos.
- Para o biochar, após uma ativação realizada com materiais ambientalmente seguros, foram obtidos carvões ativados com elevada área superficial e elevado poder adsorptivo, o que indica possibilidades de usos diversificados, desde adsorventes para águas contaminadas (como foi testado neste trabalho) até aplicações na área de catálise e outras de maior impacto tecnológico.
- Esta abordagem no estudo da pirólise de resíduos agroindustriais indica a possibilidade de desenvolvimento de biorrefinarias baseadas em pirólise e aproveitamento total dos produtos gerados como:
 - Bio-óleo: indústria química e/ou fins energéticos após *up-grade*;
 - Gases: re-uso no aquecimento do próprio sistema; e
 - Biochar: adsorvente com excelentes áreas superficiais.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Yang, S. I.; Wu, M. S.; Wu, C. Y.; *Energy* **2014**, 66, 162.
- [2] Chandra, R.; Takeuchi, H.; Hasegawa, T.; *Renew. Sust. Energy Rev.* **2012**, 16, 1462.
- [3] Duman, G.; Okutucu, C.; Ucar, S.; Stahl, R.; Yanik, J.; *Biores. Technol.* **2011**, 102, 1869.
- [4] Pattiya, A.; Suttibak, S.; *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2012**, 95, 227.
- [5] Önal, E.; Uzun, B. B.; Pütün, A.; *Fuel Process Technol.* **2011**, 92, 879.
- [6] Lamanda, N.; Dauzat, J.; Jourdan, C.; Martin, P.; Malezieux, E.; *Agroforest. Syst.* **2008**, 72, 63.
- [7] Ohler, J. G.; *Food Agricult. Org.* **1984**, 57.
- [8] Bhatnagar, A.; Vilar, V. J.; Botelho, C. M.; Boaventura, R. A.; *Advanc. Coll. Interf. Scienc.* **2010**, 160, 1.
- [9] Guo, S.; Peng, J.; Li, W.; Yang, K.; Zhang, L.; Zhang, S.; Xia, H.; *Appl. Surf. Sci.* **2009**, 255, 8443.
- [10] van Dam, J. E.; van den Oever, M. J.; Teunissen, W.; Keijzers, E. R.; Peralta, A. G.; *Ind. Crops Prod.* **2004**, 19, 207.
- [11] Rodríguez, N. J.; Yáñez-Limón, M.; Gutierrez-Micela, F. A.; Gomez-Guzman, A.; Matadamas-Ortiz, T. P.; *Energy Buildings* **2011**, 43, 1264.
- [12] Nandan, S. B.; *Int. J. Environ. Stud.* **1997**, 52, 335.
- [13] Yang, K.; Peng, J.; Srinivasakannan, C.; Zhang, L.; Xia, H.; Duan, X.; *Bioresour. Technol.* **2010**, 101, 6163.
- [14] Li, W.; Peng, J.; Zhang, L.; Yang, K.; Xia, H.; Zhang, S.; Guo, S.; *Wast. Manag.* **2009**, 29, 756.
- [15] Regazzoni, L.; Saligari, F.; Marinello, C.; Rossoni, G.; Aldini, G.; Carini, M.; Orioli, M.; *J. Funct. Foods* **2016**, 20, 472.
- [16] Partelli, F. L.; Batista-Santos, P.; Campos, P. S.; Pais, I. P.; Quartin, V. L.; Vieira, H. D.; *Enviromen. Experimen. Botan.* **2011**, 74, 194.
- [17] Hughes, S. R.; López-Núñez, J. C.; Jones, M. A.; Moser, B. R.; Cox, E. J.; Lindquist, M.; Brunner, L.; *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2014**, 98, 8413.
- [18] Murthy, P. S.; Naidu, M. M.; *Food Bioprocess Technol.* **2012**, 5, 897.
- [19] Mussato, S. I.; Ercília, M. S.; Machado, S. M.; Teixeira, J. A.; *Food Bioprocess Technol.* **2011**, 4, 661.
- [20] Behrouzian, F.; Amini, A. M.; Alghooneh, A.; Razavi, S. M.; *Bioact. Carbohydr. Diet Fibre* **2016**, 8, 58.
- [21] Bresciani, L.; Calani, L.; Bruni, R.; Brighenti, F.; Del Rio, D.; *Food Res. Int.* **2014**, 61, 196.
- [22] Martinez-Saez, N.; Ullate, M.; Martin-Cabrejas, M. A.; Martorell, P.; Genovés, S.; Ramon, D.; del Castillo, M. D.; *Food Chem.* **2014**, 150, 227.
- [23] Narita, Y.; Inouye, K.; *Food Chem.* **2012**, 135, 943.
- [24] Lisboa, I. P.; Cherubin, M. R.; Cerri, C. C.; Cerri, D. G.; *Biomass Bioenerg.* **2017**, 96, 69.
- [25] Bizzo, W. A.; Lenço, P. C.; Carvalho, D. J.; Veiga, J. P.; *Renew Sust. Energy Rev.* **2014**, 29, 589.
- [26] Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H.; Zheng, C.; *Fuel* **2007**, 86, 1781.
- [27] Ferdous, D.; Dalai, A. K.; Bej, S. K.; Thring, R. W.; *Energy Fuels* **2002**, 16, 1405.
- [28] Kan, T.; Strezov, V.; Evans, T. J.; *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, 57, 1126.
- [29] Almeida, T. M.; Bispo, M. D.; Cardoso, A. R. T.; Migliorini, M. V.; Schena, T.; de Campos, M. C. V.; Machado, M. E.; López, J. A.; Krause, L. C.; Caramão, E. B. J.; *Agric. Food Chem.* **2013**, 61,

6812.

- [30] 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.; *Fuel Process. Technol.* **2012**, 101, 35.
- [31] Da Cunha, M. E.; Schneider, J. K.; Brasil, M. C.; Cardoso, C. A. L.; Monteiro, L. R.; Mendes, F. L.; Pinho, A. R.; Jacques, R. A.; Machado, M. E.; Freitas, L. S.; Caramão, E. B.; *Microchem. J.* **2013**, 110, 113.
- [32] Mendes, F. L.; Ximenes, V. L.; de Almeida, M. B. B.; Azevedo, D. A.; Tessarolo, N. S.; Pinho, A. R. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2016**, 122, 395.
- [33] Laghari, M.; Naidu, R.; Xiao, B.; Hu, Z.; SaffarMirjat, M.; Hu, M.; Fazala, S. J.; *Sci. Food Agric.* **2016**, 96, 4840.
- [34] Vochozka, M.; Marouskova, A.; Vačhal, J.; Strakova, J.; *Clean. Technol. Environ. Policy* **2016**, 18, 1225.
- [35] Amin, F. R.; Huang, Y.; He, Y.; Zhang, R.; Liu, G.; Chen, C.; *Clean Techn. Environ. Policy* **2016**, 18, 1457.
- [36] Ippolito, J.; Novak, J. M.; Busscher, W. J.; *J. Environ. Qual.* **2012**, 41, 1123.
- [37] Jung, S. H.; Kim, J. S.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2014**, 107, 116.
- [38] Hui, T. S.; Zaini, M. A.; *Carbon Lett.* **2015**, 16, 275.
- [39] You, P. Y.; Kamarudin, S. K.; *Chem. Eng. J.* **2017**, 309, 489.
- [40] Ahmed, M.; *J. Proc Safe Environmen. Protec.* **2016**, 102, 168.
- [41] de Gisi, S.; Lofrano, G.; Grassi, M.; Notarnicola, M.; *Sustain. Mat. Technol.* **2016**, 9, 10.
- [42] Goldenberg, J.; *Quim. Nova* **2009**, 32(3), 582.
- [43] Ji-Lu, Z.; *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2008**, 83, 205.
- [44] Fu, D.; Fara, S.; Chaouki, J.; Jessop, P.; *Bioresour. Technol.* **2014**, 154, 101.
- [45] PNUMA **2016**. Global Trends in Renewable Energy Investment 2015. Acesso em 21/12/2016, disponível em <http://fs-unep-centre.org/publications/global-trends-renewable-energy-investment-2015>
- [46] Ogeda, T.; Petri, D.; *Quim. Nova* **2010**, 33(7), 1549.
- [47] Toledo, D. P.; Jacovine, L. A.; Torres, M. M.; Soares, C. P.; *Ciênc. Rural* **2012**, 42, 1998.
- [48] Gomes, C. F.; Maia, A. C.; *Prod.* **2013**, 23, 488.
- [49] Loureiro, B. R.; Branco, C. W.; Z.; *Acta Limnol. Bras.* **2011**, 23, 357.
- [50] McKendry, P.; *Bioresour. Technol.* **2002**, 83, 37.
- [51] Dermibas, A.; *Energy Convers. Manage.* **2001**, 42, 1357.
- [52] Yaman, S.; *Energy Convers. Manage.* **2004**, 45, 651.
- [53] Ward, J.; Rasul, M.; Bhuiya, M. M.; *Proc. Eng.* **2014**, 90, 669.
- [54] Chen, X.; *Environ. Dev.* **2015**, 15, 6.
- [55] Akhtar, J.; Amin, N.; *Renew. Sust. Energy Rev.* **2011**, 15, 1615.
- [56] Ji-Lu, Z.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, 80, 30.
- [57] Guedes, C. L.; Adão, D. C.; Quessada, T. P.; Borsato, D.; Galão, O. F.; Mauro, E. D.; Rocha, J. D.; *Quim. Nova* **2010**, 33, 781.
- [58] Li, M. F.; Fan, Y. M.; Xu, F.; Sun, R. C.; Zhang, X. L.; *Ind. Crop. Prod.* **2010**, 32, 551.
- [59] Mohan, D.; Pittman, C.; Steele, P.; *Energy Fuel* **2006**, 20, 848.
- [60] Ferreira, V. F.; da Rocha, D. R.; da Silva, F. C.; *Quím. Nova* **2009**, 32(3), 623.

- [61] Agbor, V. B.; Cicek, N.; Sparling, R.; Berlin, A.; Levin, D. B.; *Biotechnol. Adv.* **2011**, 29, 675.
- [62] Radovanovic, M.; Venderbosch, R. H.; Prins, W.; van Swaaij, W.; *Biomass Bioenerg.* **2000**, 18, 209.
- [63] Oasmaa, A.; Kuoppala, E.; Selin, J.-F.; Gust, S.; Solantausta, Y.; *Energy Fuel* **2004**, 18, 1578.
- [64] Amen-Chen, C.; Pakdel, H.; Roy, C.; *Bioresour. Technol.* **2001**, 79, 227.
- [65] Dermibas, A.; *J. Haz. Mat.* **2008**, 157, 220.
- [66] Mood, S. H.; Golfeshan, A. H.; Tabatabaei, M.; Jouzani, G.; Najafi, G. H.; Gholamib, M.; Ardjmanda, M.; *Renew. Sust. Energy Ver.* **2013**, 27, 77.
- [67] Lora, J.; Glasser, W.; *J. Polym. Environ.* **2002**, 10, 39.
- [68] Kadla, J.; Kubo, S.; Venditti, R.; Gilbert, R.; Compere, A.; Griffith, W.; *Carbon* **2002**, 40, 2913.
- [69] Faravelli, T.; Frassoldati, A.; Migliavacca, G.; Ranzi, E.; *Biomass Bioenerg.* **2010**, 34, 290.
- [70] Garcia-Maraver, A.; Salvachúa, D.; Martínez, M.; Diaz, L.; Zamorano, M.; *Waste Manage.* **2013**, 33, 2245.
- [71] Martins, C. **2011**. Evolução da produção de coco no Brasil e o comércio internacional - panorama 2010, EMBRAPA Documentos 164. Aracaju/SE: EMBRAPA.
- [72] Ferreira, J. M.; Warwick, D. R.; Siqueira, A., L.; **1998**. A cultura do coqueiro no Brasil. Brasília: EMBRAPA.
- [73] Siqueira, L. A.; Aragão, W. M.; Tupinambá, E. A. **2002**. A introdução do coqueiro no Brasil, importância histórica e agrônômica. Aracaju. EMBRAPA Tabuleiros Costeiros. Aracaju: EMBRAPA.
- [74] Ferri, M. G.; Menezes, N. L.; Monteiro, W. R. **1981**. Glossário ilustrado de botânica. Departamento de Botânica da USP. São Paulo: Nobel.
- [75] Sobrinho, J. V. **1934**. Dicionário de termos técnicos de botânica. Escola de Agricultura. Recife: São Bento.
- [76] EMBRAPA **2010**. Embrapa Tabuleiros Costeiros. Acesso em 12/10/2016, disponível em <https://www.embrapa.br/tabuleiros-costeiros>.
- [77] Carvalho, E. X.; Anunciação Filho, C. J.; Aragão, W. M.; Musser, R. D.; Ferraz, L. G.; Reis, O. V.; Oliveira, F. J.; **2008**. Variabilidade e comportamento de cultivares de coqueiro anão nos tabuleiros costeiros do norte de Sergipe. *Bragantia*, 67, 91.
- [78] EMBRAPA **2014**. Árvore do conhecimento: coco. Acesso em 07/11/2016, disponível em <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/coco/arvore/CONT000giw3qz5o02wx5ok05vadr1u5iye30.html>
- [79] Schena, T. **2015**. Pirólise da fibra da casca de coco: caracterização do bio-óleo antes e após a aplicação de dois processos de melhoramento. Em Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio grande do Sul: Porto Alegre.
- [80] Figueiredo, A. L. **2011**. Pirólise termoquímica de pós de fibra de coco seco em um reator de cilindro rotativo para produção de bio-óleo. Em Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte: Natal.
- [81] Cambuim, K. B. **2009**. Carvão do endocarpo do coco da baía ativado quimicamente com H₃PO₄ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização e aplicações. Em Tese de doutorado. Universidade Federal da Paraíba: João Pessoa.
- [82] Merlini, C.; Barra, G. M.; Schmitz, D. P.; *Polym. Test.* **2014**, 38, 18.
- [83] Mintorogo, D. S.; Widigdo, W. K.; Juniwatia, A.; *Procedia Eng.* **2015**, 125, 765.
- [84] Bezzera, T. M.; Bassan, J. C.; Santos, V. T.; Ferraz, A.; Monti, R.; *Process. Biochem.* **2015**, 50, 417.
- [85] R. Licciardi, R.; Pereira, R. G.; Mendonça, L. M.; Furtado, E. F.; *Cienc. Tec. Alimentar* **2005**, 25,

425.

- [86] Esquivel, P.; Jiménez, V. M.; *Food Res. Int.* **2012**, 46, 488.
- [87] Mussatto, S. I.; Carneiro, L. M.; Silva, J. P.; Roberto, I. C.; Teixeira, J. A.; *Carbohydr. Polym.* **2011**, 83, 638.
- [88] ACDIVOCA **2014**. Agricultural Cooperative Development International and Volunteers in Overseas Cooperative Assistance. Acesso em 12/08/2016, disponível em [http://www.acdivoca.org/site/Lookup/ACDIVOCA_Coffee_web/\\$file/ACDIVOCA_Coffee_web.pdf](http://www.acdivoca.org/site/Lookup/ACDIVOCA_Coffee_web/$file/ACDIVOCA_Coffee_web.pdf)
- [89] Index, M. **2014**. US Department of agricultural. Acesso em 12 de 08 de 2016, disponível em <http://www.indexmundi.com/agriculture/?country=co&commodity=greencoffee&graph=production>.
- [90] Narita, Y.; Inouye, K.; *Food Res. Int.* **2014**, 61, 16.
- [91] Ribeiro, V. C.; Leitão, A. E.; Ramalho, J. C.; Lidona, F. C.; *Food Res. Int.* **2014**, 61, 39.
- [92] Ramalho, J. C.; Rodrigues, A. P.; Semedo, J. N.; Pais, I. P.; Martins, L. D.; Simões-Costa, M. C.; Leitão, A. E.; Fortunato, A. S.; Batista-Santos, P.; Palos, I. M.; Tomaz, M. A.; Scotti-Campos, P.; Lidon, F. C.; da Matta, F. M.; *PLoS ONE* **2013**, 8, 82712.
- [93] Neto, E. **2015**. The coffee traveler: sobre o fox bean e outras lendas. Acesso em 01/07/2016, disponível em The coffee traveler: <http://www.thecoffeetraveler.net/new-blog-3/2015/9/4/sobre-o-fox-bean-e-outras-lendas>.
- [94] Chiralertpong, A. **2010**. Modifying coffee quality by chemical manipulation. Em Dissertação de doutorado. Universidade de Nottingham: Nottingham.
- [95] Saenger, M. H. U.; Siagi, Z.; *Renew. Energy* **2001**, 23, 103.
- [96] Rodrigues, F.; Alves, A. C.; Nunes, C.; Sarmentod, B.; Amaralg, M. H.; Reis, S.; Oliveira, M. B.; *Int. J. Pharm.* **2016**, 513, 496.
- [97] Costa, S. G.; Alves, R. C.; Vinha, A. F.; Barreira, S. V.; Nunes, M. A.; Cunha, L. M.; Oliveira, B. P.; *Ind. Crop. Prod.* **2014**, 53, 350.
- [98] Mesías, M.; Navarro, M.; Martínez-Saez, N.; Ullate, M.; del Castillo, M. D.; Morales, F.; *J. Food Res. Int.* **2014**, 62, 1120.
- [99] CONAB **2015**. Companhia Nacional de Abastecimento. Acesso em 25/07/2016, disponível em <http://www.conab.gov.br>
- [100] FAPESP **2007**. Brasil líder mundial em conhecimento e tecnologia de cana e etanol. (FAPESP) Acesso em 12/10/2016, disponível em <http://www.unica.com.br/faq/>
- [101] ÚNICA **2014**. União da indústria de cana-de-açúcar. Acesso em 12/09/2016, disponível em <http://www.unica.com.br/faq/>
- [102] EPE **2012**. Balanço Energético Nacional - Empresa de Pesquisa Energética. Rio de Janeiro.
- [103] Fortes, C.; Vitti, A. C.; Otto, R.; Ferreira, D. A.; Franco, H. C.; *Sci. Agric.* **2013**, 70, 313.
- [104] Chen, H.; Fu, X.; *Renew. Sustainable Energy Rev.* **2016**, 57, 468.
- [105] Borrero, M. A.; Pereira, J. T.; Miranda, E. E.; *Biomass Bioenerg.* **2003**, 25, 287.
- [106] Goldemberg, J.; Mello, F. F.; Cerri, C. E.; Davies, C. A.; Cerri, C. C.; *Energy Polic.* **2014**, 69, 14.
- [107] Galdos, M.; Cavalett, O.; Seabra, J. E. A.; Nogueira, L. A. H.; Bonomi, A.; *Appl. Energy* **2013**, 104, 576.
- [108] Capaz, R. S.; Carvalho, V. S.; Nogueira, L. A.; *Appl. Energy* **2013**, 102, 220.
- [109] Landell, M. G.; Scarpari, M. S.; Xavier, M. A.; Anjos, I. A.; Baptista, A. S.; Aguiar, C. L.; *Sci. Agric.* **2013**, 70, 299.
- [110] Cerri, C. C.; Galdos, M. V.; Maia, S. M.; Bernoux, M.; Feigl, B. J.; Powlson, D.; Cerri, C. E.; *Eur. J. Soil Sci.* **2011**, 62, 23.

- [111] Santos, V.; Ely, R.; Szklo, A.; Magrini, A.; *Renew. Sust. Energy* **2016**, 53, 1443.
- [112] Carvalho, D. J.; Veiga, J. P.; Bizzo, W. A.; *Energy* **2017**, 119, 178.
- [113] Pandey, A.; Soccol, C. R.; Nigam, P.; Soccol, V. T.; *Bioresour. Technol.* **2000**, 74, 69.
- [114] Trejo-Hernández, M. R.; Ortiz, A.; Okoh, A. I.; Morales, D.; Quintero, R.; *Chemosphere* **2007**, 68, 848.
- [115] Mulinari, D. R.; Voorwald, H. J.; Cioffi, M. O. H.; da Silva, M. L. C. P.; da Cruz, T. G.; Saron, C.; *Compos. Sci. Technol.* **2009**, 69, 214.
- [116] Hernández-Salas, J. M.; Villa-Ramírez, M. S.; Veloz-Rendón, J. S.; Rivera-Hernández, K. N.; González-César, R. A.; Plascencia-Espinosa, M. A.; Trejo-Estrada, S. R.; *Biores. Technol.* **2009**, 100, 1238.
- [117] Reddy, M. R.; Chandrasekharaiah, M.; Govindaiah, T.; Reddy, G. V.; *Small Ruminant Res.* **1993**, 10, 25.
- [118] Loha, Y. R.; Sujana, D.; Rahmana, M. E.; Das, C. A.; *Resour. Cons. Rec.* **2013**, 75, 14.
- [119] Cunha, J. A.; Pereira, M. M.; Valente, L. M.; de la Piscina, P. R.; Homs, N.; Santos, M. R.; *Biomass Bioenerg.* **2011**, 35, 2106.
- [120] Santos, F. A.; de Queiróz, J. H.; Colodette, J. L.; Fernandes, S. A.; Guimarães, V. M.; Rezende, S. T.; *Quim. Nova* **2012**, 35, 1.
- [121] Szczerbowski, D.; Pitarelo, A.; Zandoná Filho, A.; Ramos, L.; *Carbohydr. Polym.* **2014**, 114, 95.
- [122] Velmurugan, R.; Muthukumar, K.; *Biochem. Eng. J.* **2012**, 63, 1.
- [123] Rocha, G. J.; Martin, C.; Soares, I. B.; Maior, A. M.; Baudel, H. M.; Abreu, C. A.; *Biomass Bioenerg.* **2011**, 35, 663.
- [124] Valix, M.; Katyal, S.; Cheung, W. H.; *Bioresour. Technol.* **2017**, 223, 202.
- [125] Pinheiro, F. G.; Soares, A. K.; Santaella, S. T.; Alexandre e Silva, L. M.; Canuto, K. M.; Cáceres, C. A.; Leitão, R. C.; *Ind. Crop. Prod.* **2017**, 96, 80.
- [126] David, G. F.; Perez, V. H.; Justo, O. R.; Garcia-Perez, M.; *Bioresour. Technol.* **2017**, 223, 74.
- [127] van Bruggen, A. H.; Sharma, K.; Shin, K.; *Crop. Protec.* **2017**, 93, 89.
- [128] Moraes, J. C.; Tashima, M. M.; Akasaki, J. L.; Melges, J. L.; Monzó, J.; Borrachero, M. V.; Payá, J.; *Constr. Build. Mater.* **2016**, 124, 148.
- [129] Tahir, H.; Sultan, M.; Akhtar, N.; Hameed, U.; Abid, T.; *J. Saud. Chem. Soc.* **2016**, 20, 115.
- [130] Yoon, L. W.; Ang, T. N.; Ngoh, G. C.; Chua, A. S.; *Biomass Bioenerg.* **2012**, 36, 160.
- [131] Tsai, W. T., Lee, M. K., Chang, Y. M. J. *Anal. Appl. Pyrolysis* **2006**, 76, 230.
- [132] Czernik, S.; Bridgwater, A.; *Energy Fuels* **2004**, 18, 590.
- [133] Diniz, J. **2005**. Conversão Térmica de Casca de Arroz à Baixa Temperatura: Produção de Bio-Óleo e Resíduos Sílico-Carbonoso Adsorvente. Em Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Maria: Santa Maria.
- [134] Henriques, A. J. **2012**. Produção de Combustíveis Líquidos por Pirólise de Misturas de Resíduos Plásticos e Óleos Vegetais. Em Dissertação de mestrado. Universidade Nova de Lisboa: Lisboa.
- [135] Rocha, J. D.; Mesa-Perez, J. M.; Cortez, L. A.; *Energia na Indústria de Açúcar e Alcool* **2001**, 22.
- [136] Garcia-Pérez, M.; Chaala, A.; Roy, C.; *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2002**, 65, 111.
- [137] Di Blasi, C. B.; *Biomass Bioenerg.* **1994**, 7, 87.
- [138] Wampler, T. P.; *App. Pyrol.* **2006**, 2, 304.
- [139] Wampler, T. P.; *J. Chromatogr. A* **1999**, 842, 207.

- [140] Bridgwater, A. V.; *Biomass Bioenergy* **2012**, 38, 68.
- [141] Effendi, A.; Gerhauser, H.; Bridgwater, A. V.; *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2008**, 12, 2092.
- [142] Bridgwater, A. V.; *Thermal Science* **2004**, 8, 21.
- [143] Bridgwater, A.; *Chem. Eng. J.* **2003**, 91, 87.
- [144] Rocha, J. **1997**. Bio-óleo por Hidropirólise de Biomassa como Precursor de Materiais Carbonosos. . Em Tese de doutorado. Universidade de São Paulo: São Paulo.
- [145] Freel, B. A.; Graham, R. G.; Huffman, D. R. **1996**. Commercial aspects of rapid thermal processing (RTM). . Em In: Bridgwater, A. V., Hogan, E.; Bio-oil production and utilization (p. 86). Newbury: London.
- [146] Gust, S. **1997**. Combustion experiences of flash pyrolysis fuel in intermediate size boilers. Em In: Bridgwater, A. V.; Boocock, D. G. B.; Developments in thermochemical biomass conversion (p. 481). London: Blackie Academic & Professional.
- [147] Solantausta, Y.; Nylund, N. O.; Westerholm, M.; Koljonen, T.; Oasmaa, A.; *Bioresour. Technol.* **1993**, 46, 177.
- [148] Chiamonti, D.; Bonini, A.; Fratini, E.; Tondi, G.; Gartner, K.; Bridgwater, A. V.; *Biomass Bioenergy* **2003**, 25, 101.
- [149] Crayford, A. P.; Bowen, P. J.; Kay, P. J.; Laget, H. **2010**. Comparison of gas-oil and bio-oil spray performance for use in a gas turbine. Em Proceedings of the ASME Turbo Expo,1 (p. 659).
- [150] Burhenne, L.; Messmer, J.; Aicher, T.; Laborie, M.; *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2013**, 101, 177.
- [151] Kan, T.; Strezov, V.; Evans, T.; *J. Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, 57, 1126.
- [152] Bassilakis, R.; Carangelo, R.; Wojtowicz, M.; *Fuel* **2001**, 80, 1765.
- [153] Greenhalf, C.; Nowakowski, D.; Harms, A.; Titiloye, J.; Bridgwater, A.; *Fuel* **2012**, 93, 692.
- [154] Stefanidis, S.; Konstantinos, G.; Lliopoulou, E.; Michailof, C.; Pilavachi, P.; Lappas, A.; *J. Anal. Appl. Pirol.* **2014**, 105, 43.
- [155] Evans, R.; Milne, T.; *Energy Fuel* **1987**, 1, 123.
- [156] Silva, R. V. S.; Casilli, A.; Sampaio, A. L.; Ávila, B. M. F.; Veloso, M. C. C.; Azevedo, D. A. J.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2014**, 106, 152.
- [157] Bayerbach, R.; Meier, D.; *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2009**, 85, 98.
- [158] Sfetsas, T.; Michailof, C.; Lappas, A.; Li, Q.; Kneale, B.; *J. Chromatogr. A* **2011**, 1218, 3317.
- [159] Masle, A. L.; Angot, D.; Gouin, C.; D'Attoma, A.; Ponthus, J.; Quignard, A.; Heinisch, S.; *J. Chromatogr. A* **2014**, 1340, 90.
- [160] Tomasini, D.; Cacciola, F.; Rigano, F.; Sciarrone, D.; Donato, P.; Beccaria, M.; Caramão, E. B.; Dugo, P.; Mondello, L.; *Anal. Chem.* **2014**, 86, 11255.
- [161] Phillips, J. B.; Beens, J.; *J. Chromatogr. A* **1999**, 856(1-2), 3311.
- [162] Pedroso, M. P.; Godoy, L. A. F.; Fidelis, C. H. V.; Ferreira, E. C.; Poppi, R. J.; Augusto, F.; *TrAC* **2006**, 25(5), 438.
- [163] von Mühlen, C.; Zini, C. A.; Caramão, E. B.; Marriott, P. J.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 682.
- [164] Adahchour, M.; Beens, J.; Vreuls, R. J. J.; Brinkman, U. A. T.; *TrAC* **2006**, 25(5), 438.
- [165] Adahchour, M.; Beens, J.; Vreuls, R. J. J.; Brinkman, U. A. T.; *TrAC* **2006**, 25(5), 540.
- [166] Dallüge, J.; Beens, J.; Brinkman, U. A. T.; *J. Chromatogr. A* **2003**; 1000(1-2):69-108;
- [167] Zini, C. A.; *Scient. Chromatog.* **2009**, 1, 31.
- [168] Kirchner, M.; Matisova, E.; Hrouzkova, S.; Zeeuw, J.; *J. Chromatogr. A* **2005**, 1090(1-2), 126.
- [169] von Mühlen, C.; Khummueng, W.; Zini, C. A.; Caramão, E. B.; Marriott, P. J.; *J. Sep. Sci.* **2006**, 29(12), 1909.

- [170] Mondello, L.; Tranchida, P. Q.; Dugo, P.; Dugo, G.; *Mass Spectromet. Ver.* **2008**, 27(2), 101.
- [171] Mastovska, K.; Lehotay S. J.; *J. Chromatog. A* **2003**, 1000(1-2), 153.
- [172] Dallüge, J.; Beens, J.; Brinkman U. A. T.; *J. Chromatog. A* **2003**, 1000 (1-2), 69.
- [173] Purcaro, G.; Tranchida, P.Q.; Ragonese, C.; Conte, L.; Dugo, P.; Dugo, G.; Mondello, L.; *Anal. Chem.* **2010**, 82, 8583.
- [174] Sheillie, R. A.; Marriot, P.; Huie, C. W.; *J. Sep. Sci.* **2003**, 26, 1185.
- [175] Kallio, M.; Hyotyläinen, T.; Lehtonen, M.; Jussila, M.; Hartonen, K.; Shimmo, M.; Riekkola, M.; *J. Chromatogr. A* **2003**, 1019, 251.
- [176] Kueh, A. J.; Marriott, P. J.; Wynne, P. M.; Vine, J. H.; *J. Chromatogr. A* **2003**, 1000, 109.
- [177] Silva, B. J.; Tranchida, P. Q.; Purcaro, G.; Queiroz, M. E. C.; Mondello, L.; Lanças, F. M.; *J. Chromatogr. A* **2012**, 1255, 177.
- [178] Vial, J.; Noçairi, H.; Sassiati, P.; Mallipatu, S.; Cognon, G.; Thiébaud, D.; Teillet, B.; Rutledge, D. N.; *J. Chromatogr. A* **2009**, 1216, 2866.
- [179] Chen, T.; Zhang, Y.; Wang, H.; Lu, W.; Zhou, Z.; Zhang, Y.; *Ren Bioresour. Technol.* **2014**, 164, 47.
- [180] Gupta, V. K.; Carrott, P. J.; Carrott, M. M.; Suhas, T. L.; *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* **2009**, 39, 783.
- [181] Laird, D.; Brown, R.; Amonette, J.; Lehmann, J.; *Biofuels Bioproduc. Bioref.* **2009**, 3, 547.
- [182] Hallin, I. L.; Douglas, P.; Doerr, S. H.; Matthews, I.; Bryant, R.; *Charbon. Geoderm.* **2017**, 285, 132.
- [183] Zhou, Y.; Berruti, F.; Greenhalf, C.; Tian, X.; Henry, H. A.; *Agr. Ecosystem Environ.* **2017**, 236, 61.
- [184] Genesio, L.; Miglietta, F.; Baronti, S.; Vaccari, F. P.; *Agr. Ecosystem Environ.* **2015**, 201, 20.
- [185] Mandal, A.; Singh, N.; Purakayastha, T.; *J. Sci. Total Environ.* **2017**, 577, 376.
- [186] Muter, O.; Berzins, A.; Strikauska, S.; Pugajeva, I.; Bartkevics, V.; Dobeles, G.; Truu, J.; Steiner, C.; *Ecotox. Environ. Safe* **2014**, 109, 93.
- [187] Wang, P.; Tang, L.; Wei, X.; Zeng, G.; Zhou, Y.; Deng, Y.; Fang, W.; *Appl. Surf. Sci.* **2017**, 392, 391.
- [188] Reguyal, F.; Sarmah, A. K.; Gao, W.; *J. Hazard. Mater.* **2017**, 321, 868.
- [189] Ahmad, M.; Rajapaksha, A. U.; Lim, J. E.; *Chemosphere* **2014**, 99, 19.
- [190] Zhou, Y.; Gao, B.; Zimmerman, A. R.; *Bioresour. Technol.* **2014**, 152, 538.
- [191] Fernández, S. T.; Sánchez, J. P.; Trashorras, A.; *J. Clean. Techn. Environ. Policy* **2016**, 18, 209.
- [192] Cha, J. S.; Park, S. H.; Jung, S. C.; Ryu, C.; Jeon, J. K.; Shin, M. C.; Park, Y. K.; *J. Ind. Eng. Chem.* **2016**, 40, 1.
- [193] Rodriguez-Reinoso, F.; Linares-Solano, A.; **1989**. Em Chemistry and physics of carbon. Nova York: Marcel Decker.
- [194] Franklin, R. E.; *Acta Cryst.* **1951**, 4, 253.
- [195] González-García, P.; *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, 82, 1393.
- [196] Abioye, A. M.; Ani, F. N.; *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, 52, 1282.
- [197] Liu, W.; Zeng, F.; Jiang, H.; Zhang, X.; *Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 8247.
- [198] Chingombe, P.; Saha, B.; Wakeman, R.; *Carbon* **2005**, 43, 3132.
- [199] Yin, C.; Aroua, M.; Daud, W.; *Sep. Purif. Technol.* **2007**, 52, 403.

- [200] Villacañas, F.; Pereira, M.; Órfão, J.; Figueiredo, J.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 293, 128.
- [201] Chuah, T.; Jumariah, A.; Azni, I.; Katayon, S.; Choong, S. Y.; *Desalination* **2005**, 175, 305.
- [202] Reinoso, F. R.; Molina, M. S.; *Ad. Colloid Interfac.* **1998**, 76, 271.
- [203] Bansal, R.; Goyal, M.; *Activ Carbon Adsorp.* (Boca Raton: TaylorFrancis, **2005**).
- [204] Bourke, J. M.-H.; Antal, M.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 5954.
- [205] Lofrano, G. **2012**. Emerging Compounds Removal from Wastewater Natural and Solar Based Treatments. Salerno/ITA: Springer.
- [206] Galhetas, A. M. **2014**. Valorização de resíduos carbonosos de gasificação com precursores de materiais para adsorção de poluentes em fase aquosa. Em Tese de doutorado. Universidade de Lisboa: Lisboa.
- [207] Reinoso, F. R.; Molina, M. S. **2004**. El carbón activado como adsorbente en descontaminación ambiental. Alicante/ESP.
- [208] Azargohar, R.; Dalai, A.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, 85, 219.
- [209] Rodriguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M.; Gonzalez, M.; *Carbon* **1995**, 33, 15.
- [210] Fogler, H. **1998**. Elements of Chemical Reaction Engineering (3 ed.). Prentice: Prentice.
- [211] Galhetas, M.; Mestre, A. S.; Pinto, M. L.; Gulyurtlu, I.; Lopes, H.; Carvalho, A. P.; *Chem. Eng. J.* **2014**, 240, 344.
- [212] Gürses, A.; Doggar, C.; Karaca, S.; Açıkıldız, M.; Bayrak, R.; *J. Haz. Mater.* **2005**, 131, 254.
- [213] Gurten, I. I.; Ozmak, M.; Yagmur, E.; Aktas, Z.; *Biomass* **2012**, 37, 73.
- [214] Galhetas, M.; Andrade, M. A.; Mestre, A. S.; Kangni-foli, E.; de Brito, M. J.; Pinto, M. L.; Carvalho, A. P.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 12340.
- [215] Mestre, A. S.; Pires, J.; Nogueira, J. M.; Carvalho, A. P.; Ania, C. O.; *Bioresour. Technol.* **2009**, 100, 1720.
- [216] Mestre, A. S.; Pires, J.; Nogueira, J. M.; Carvalho, A. P.; *Carbon* **2007**, 45, 1979.
- [217] Mestre, A. S.; Bexiga, A. S.; Proença, M.; Andrade, M.; Pinto, M. L.; Matos, I.; Carvalho, A. P.; *Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 8253.
- [218] Mestre, A. S.; Pires, R. A.; Aroso, I.; Fernandes, E. M.; Pinto, M. L.; Reis, R. L.; Carvalho, A. P.; *Chem. Eng. J.* **2014**, 253, 408.
- [219] Mestre, A. S., Tyszko, E., Andrade, M. A., Galhetas, M., Freire, C., Carvalho, A. P.; *RSC Adv.* **2015**, 5, 19696.
- [220] Foo, K. Y.; Hameed, B. H.; *Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 9794.
- [221] Foo, K. Y.; Hameed, B. H.; *Bioresour. Technol.* **2012**, 104, 679.
- [222] Foo, K. Y.; Hameed, B. H.; *Bioresour. Technol.* **2012**, 111, 425.
- [223] Deng, H.; Li, G.; Yang, H.; Tang, J.; Tang, J.; *Chem. Eng. J.* **2010**, 163, 373.
- [224] Adinata, D.; Daud, W. M.; Aroua, M. K.; *Bioresour. Technol.* **2007**, 98, 145.
- [225] Okada, K.; Yamamoto, N.; Kameshima, Y.; Yasumori, A.; *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 262, 179.
- [226] Hayashi, J.; Horikawa, T.; Muroyama, K.; Gomes, V. G.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2002**, 55, 63.
- [227] Addoun, A.; Dentzer, J.; Ehrburger, P.; *Carbon* **2002**, 40, 1140.
- [228] Mims, C. A.; Pabst, J. K.; *Fuel* **1983**, 62, 176.
- [229] Aworn, A.; Thiravetyan, P.; Nakbanpote, W.; *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2008**, 82, 279.
- [230] Rouquerol, F.; J., R.; Sing, K. **1999**. Em Adsorption by powders and porous solids. Principles,

Methodology and Applications. Londres: Academic Press.

- [231] Maciel, G. P. S.; Lazzari, E.; Bjerk, T. R.; Ahmad, S. M.; Carvalho, A. P.; Nogueira, J. M. F.; Caramão, E. B. *Int. J. Eng. Res. Sci.* **2017**, 3, 46.
- [232] Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F.; **2006**. Em *Activated Carbon*. Oxford: Elsevier.
- [233] Boehm, P. H.; *Carbon* **1994**, 32, 759.
- [234] Badosz, T. J.; Ania, C. **2006**. Em *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. Nova York: Elsevier.
- [235] Foo, K. Y.; Hameed, B. H.; *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2009**, 13, 2495.
- [236] Sha, Y.; Lou, J.; Bai, S.; Wu, D.; Liu, B.; Ling, Y.; *Mater. Res. Bull.* **2015**, 64, 327.
- [237] Petkovic, L. M.; Ginosar, D. M.; Rollins, H. W.; Burch, K. C.; Deiana, C.; Silva, H. S.; Sardella, M. F.; Granados, D.; *Int. J. Hydrog. Energy*, **2009**, 34, 4057.
- [238] Mui, E. L. K.; Cheung, W. H.; Valix, M.; McKay, G.; *Sep. Purif. Technol.* **2010**, 74, 213.
- [239] Htwe, W. M.; Kyawt, Y. Y.; Thaikua, S.; Imai, Y.; Mizumachi, S.; Kawamoto, Y.; *Grassl. Sci.* **2016**, 62, 257.
- [240] Gautam, R. K.; Mudhoo, A.; Lofrano, G.; Chattopadhyaya, M. C.; *J. Environ. Chem. Eng.* **2014**, 2, 239.
- [241] Savova, D.; Apak, E.; Ekinci, E.; Yardim, F.; Petrova, N.; Budinova, T.; Minkova, V.; *Biomass Bioenerg.* **2001**, 21, 133.
- [242] Crini, G.; *Bioresour. Technol.* **2006**, 97, 1061.
- [243] Dias, J.; Alvim-Ferraz, M.; Almeida, M.; Rivera-utrilla, J.; Sanchezpolo, M.; *J. Environ. Manage.* **2007**, 85, 833.
- [244] Oliveira, J. B.; Gomes, P. A.; Almeida, M. R. **1982**. Estudos preliminares de normalização de testes de controle de qualidade de carvão vegetal - Carvão vegetal: destilação, propriedades e controle de qualidade. Belo Horizonte: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais.
- [245] Arantes M. D. C. **2009**. Variação das características da madeira e do carvão de um clone de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden x *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake [tese]. Lavras: Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Lavras.
- [246] Boonamnuayvitaya, V.; Sae-ung, S. Tanthapanichakoon, W.; *Sep. Purif. Tech.* **2005**, 42, 159.
- [247] Liu, Z.; Balasubramanian, R.; *Bioresour. Technol.* **2014**, 85, 151.
- [248] Rout, T.; Pradhan, D.; Singh, R. K.; Kumari, N.; *J. Environmen. Chem. Eng.* **2016**, 4 (3), 3696.
- [249] Mesa-Pérez, J. M.; Rocha, J. D.; Barbosa-Cortez, L. A.; Penedo-Medina, M.; Luengo, C. A.; Cascarosa, E.; *App. Therm. Engineer.* **2013**, 56, 167.
- [250] Zandersons, J.; Gravitis, J.; Kokorevics, A.; Zhurish, A.; Bikovens, O.; Tardenaka, A.; Spince, B.; *Biomass Bioenerg.* **1999**, 17, 209.
- [251] Fallavena, V. L. V.; de Abreu, C. S.; Inácio, T. D.; Pires, M.; Azevedo, C. M. N., Fernandes, I.D., Ferret, L.S., Tarazona, R.M. *Quim. Nova* **2013**, 36 (6) 859;
- [252] Araújo, A. A. S.; Mercuri, L. P.; Seixas, S. R. S.; Storpirtis, S.; Matos, J. R. *Rev. Bras. Ciências Farmacêuticas* **2006**, 42 (2), 269
- [253] Johari, K.; Saman, N.; Song, S. T.; Chin, S. S.; *Int. biodeter. biodegr.* **2016**, 109, 45.
- [254] Basu, G.; Mishra, L.; Jose, S.; Samanta, A. K.; *Ind. Crops Prod.* **2015**, 77, 66.
- [255] Lertwattanaruk, P.; Suntijitto, A.; *Constr. Build. Mat.* **2015**, 94, 664.
- [256] Nabais, J. M.; Nunes, P.; Carrott, P. J.; Carrott, M. L.; García, A. G.; Díaz-Díez, M. A.; *Fuel Process. Tech.* **2008**, 89, 262.
- [257] Costa, S. M.; Mazzola, P. G.; Silva, J. C.; Pahlc, R.; Pessoa, A.; *Ind. Crops Prod.* **2013**, 42, 189.

- [258] Rocha, G. J.; Nascimento, V. M.; Gonçalves, A. R.; Silva, V. F.; Martín, C.; *Ind. Crop. Prod.* **2015**, 64, 52.
- [259] Katyal, S.; Thambimuthu, K.; Valix, M.; *Renew. Energ.* **2003**, 28, 713.
- [260] Carrier, M.; Hardie, A. G.; Uras, U.; Gorgens, J.; Knoetze, J.; *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2012**, 96, 24.
- [261] Bussamra, B. C.; Freitas, S.; da Costa, A. C.; *Bioresour. Technol.* **2015**, 187, 173.
- [262] Andrade, M. F.; Colodette, J. L.; *Ind. Crops Prod.* **2014**, 52, 58.
- [263] Jeong, C. Y.; Dodla, S. K.; Wang, J. J.; *Chemosphere* **2016**, 142, 4.
- [264] Gonçalves, G. C., Pereira, N. C.; Veit, M. T. *Biomass Bioenerg.* **2016**, 85, 178.
- [265] Faculdades de Ciências e Tecnologia- Universidade Nova de Lisboa – FCT. Acesso em 12/03/2017, disponível em <http://www.dq.fct.unl.pt/servicos-externos/analise-elementar>.
- [266] Eksperiandova, L. P.; Fedorov, O. I.; Stepanenko, N. A. *Microchem. J.* **2011**, 99, 235.
- [267] Wachberger, E.; Dirscherl, A.; Pulver, K.; *Microchem. J.* **1971**, 16, 318.
- [268] Ju, Y.; Huynh, L.; Kasim, N. S.; Guo, T.; Wang, J.; *Carbohydr. Polym.* **2011**, 83, 591.
- [269] Shen, Y.; Wang, S.; Tzou, Y.; Yan, Y.; Kuan, W.; *Biores. Tech.* **2012**, 104, 165.
- [270] Acda, M. N.; *Biomass Bioenerg.* **2015**, 83, 539.
- [271] Bilba, K.; Arsene, M. A.; Ouensanga, A.; *Bioresour. Technol.* **2007**, 98, 58.
- [272] Phan, N. H.; Rio, S.; Faur, C.; Le Coq, L.; Le Cloirec, P.; Nguyen, T. H.; *Carbon* **2006**, 44, 2569.
- [273] Kante, K.; Nieto-Delgado, C.; Rangel-Mendez, J.; Bandosza, T. J.; *J. Hazard Mater.* **2012**, 202, 141.
- [274] Reffas, A.; Bernardeta, V.; David, B.; Reinert, L.; Lehocine, M. B.; Dubois, M.; Duclaux, L.; *J. Hazar. Mat.* **2010**, 175, 779.
- [275] Luo, L.; Xu, C.; Chen, Z.; Zhang, S.; *Biores. Tech.* **2015**, 192, 83.
- [276] Rashidi, N. A.; Yusup, S.; Ahmad, M. M.; Mohamed, M. N.; Hameed, B. H.; *Proced.* **2012**, 3, 84.
- [277] Kilic, M.; Putun, A. E.; Uzun, B. B.; Putun, E.; *Energy Convers. Manage.* **2014**, 78, 461.
- [278] Kanaujia, P. K.; Sharma, Y. K.; Garg, M. O.; Tripathi, D.; Singh, R.; *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2014**, 105, 55.
- [279] Edreis, E. M. A.; Yao, H.; *J. Mater. Res. Technol.* **2016**, 5(4), 317.
- [280] Moro, T. R.; Henrique, F. R.; Malucelli, L. C.; de Oliveira, C. M. R.; Carvalho Filho, M. A. S.; de Vasconcelos, E. C.; *Chemosphere* **2017**, 171, 57.
- [281] Motaunga, T. E.; Anandjiwala, R. D.; *Ind. Crop. Produc.* **2015**, 74, 472.
- [282] Brunauer, S.; Emmet, P. H.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
- [283] Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. **1982**. Adsorption, surface area and porosity, London, New York: Academic Press.
- [284] de Moraes, S. V. M.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Gallas, M. R.; Benvenuto, E.; *High. Pressure Res.* **2006**, 26 (1), 11.
- [285] Barret, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373.
- [286] Cohan, L. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60 (2), 443.
- [287] Seaton, N. A.; Walton, J.; Quirke, N.; *Carbon* **1989**, 27, 853.
- [288] Landers, J.; Gor, G. Y.; Neimark, A. V.; *Colloid. Surface. A* **2013**, 437, 3.
- [289] Raj, K. G.; Joya, P. A.; *J. Environmen. Chem. Eng.* **2015**, 3, 2068.
- [290] Kumagai, S.; Ishizawa, H.; Toida, Y.; *Fuel* **2010**, 89, 365.
- [291] Flores-Cano, J. V.; Sanchez-Polo, M.; Messoud, J.; Velo-Gala, I.; Ocampo-Perez, R.; Rivera-

- Utrilla, J.; *J. Environ. Manage.* **2016**, 169, 116.
- [292] Edreis, E. M. A.; Yao, H.; *J. Mater. Res. Technol.* **2016**, 5 (4), 317.
- [293] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; Fundamentos de Química Analítica, 9ª edição, **2015**. Escola de Química – UFRJ, Difração de Raios X – DRX. Acesso em 15/06/2017, disponível em www.eq.ufrj.br/docentes/donato_web/arquivos/drx.ppt.
- [294] Teixeira, C. E. **2014**. Sobre a teoria da difração de raios-X em estruturas tridimensionais (dissertação de mestrado), Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, Belo Horizonte – MG.
- [295] Joyce, J.; Dixon, T.; da Costa, J. C. D.; *Process Saf. Environ. Prot.* **2006**, 84(B6), 429.
- [296] Thuan, T. V.; Quynh, B. T. P.; Nguyen, T. D.; Ho, V. T. T.; Bach, L. G.; *Surf. Interfaces* **2017**, 6, 209.
- [297] Giraldo-Gutiérrez, L.; Moreno-Piraján, J. C.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2008**, 81, 278.
- [298] Li, K.; Zheng, Z.; Li, Y.; *J. Hazard. Mater.* **2010**, 181,440.
- [299] AL-Othman, Z. A.; Ali, R.; Naushad, M.; *Chem. Eng. J.* **2012**,184, 238.
- [300] Mashhadi, S.; Sohrabi, R.; Javadian, H.; Ghasemi, M.; Tyagi, I.; Agarwal, S.; Gupta, V. K.; *J. Mol. Liq.* **2016**, 215, 144.
- [301] Kadirvelu, K.; Kavipriya, M.; Karthika, C.; Vennilamani, N.; Pattabhi, S.; *Carbon* **2004**, 42, 745.
- [302] Madhava, R. M.; Ramesh, A.; Purna, C. R. G.; Sessaiah, K.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, 129, 123.
- [303] Mahmoud, M. S., Ahmed, S. M., Mohammad, S. G., Elmagd, A. M. A.; *Int. J. Eng. Technol.* **2014**, 4 (11), 648.
- [304] Nowicki, P.; Kazmierczak-Razna, J.; Pietrzak, R.; *Mater. Des.* **2016**, 90, 579.
- [305] Hashem, F. S.; Amin, M. S.; *Desalin. Water Treat.* **2016**, 57 (47), 22573.
- [306] Ma, J.; Huang, D.; Zou, J.; Li, L.; Kong, Y.; Komarneni, S.; *J. Porous Mater.* **2015**, 22 (2), 301.
- [307] Prachpreecha, O.; Pipatpanyanugoon, K.; Sawangwong, P.; *J. Environ. Sci. Toxicol. Food Technol.* **2016**, 10, 17.
- [308] Banerjee, S.; Sharma, Y. C.; *J. Ind. Eng. Chem.* **2013**, 19, 1099.
- [309] Hajati, S.; Ghaedi, M.; Yaghoubi, S.; *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, 21, 760.
- [310] Hameed, B. H.; El-Khaiary, M. I.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, 157, 344.
- [311] Thinakaran, N.; Panneerselvam, P.; Baskaralingam, P.; Elango, D.; Sivanesan, S.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, 158, 142.
- [312] Liu, B.; Wang, W.; Wang, N.; Au, C. T.; *J. Energy Chem.* **2014**, 23, 662.
- [313] Arami-Niya, A.; Wan, D. W. M. A.; Mjalli, F. S.; Abnisa, F.; Shafeeyan, M. S.; *Chem. Eng. Res. Des.* **2012**, 90, 776.
- [314] Sha, Y.; Lou, J.; Bai, S.; Wu, D.; Liu, B.; Ling, Y.; *Mater. Res. Bull.* **2015**, 64, 327.
- [315] Rashidi, N. A.; Yusup, S.; Borhan, A.; Loong, L. H.; *Clean Technol. Environ. Policy* **2014**, 16, 1353.
- [316] Heo, Y-J.; Park, S-J.; *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, 31, 330.
- [317] González-Navarro, M. F.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. C.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2014**, 107, 82.
- [318] Rodrigues, L. A.; da Silva, M. L. C. P.; Alvarez-Mendes, M. O.; Coutinho, A. D. R.; Thim, G. P.; *Chem. Eng. J.* **2011**, 174, 49.
- [319] Miao, Q.; Tang, Y.; Xu, J.; Liu, X.; Xiao, L.; Chen, Q.; *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2013**, 44, 458.
- [320] Mohammed, J.; Nasri, N. S.; Ahmad, Z. M. A.; Hamza, U. D.; Ani, F. N.; *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2015**, 102, 245.

- [321] Martínez, Y. A.; Izquierdo, M. T.; Valenciano, R.; Rubio, B.; *Fuel Process Technol.* **2013**, 110, 1.
- [322] Hameed, B. H.; Tan, I. A. W.; Ahmad, A. L.; *Chem. Eng. J.* **2008**, 144, 235.
- [323] Djilani, C.; Zaghdoudi, R.; Modarressi, A.; Rogalski, M.; Djazi, F.; Lallam, A.; *Chem. Eng. J.* **2012**, 189, 203.
- [324] Mourão, P. A. M.; Laginhas, C.; Custódio, F.; Nabais, J. M. V.; Carrott, P. J. M.; Carrott, M. M. L. R.; *Fuel Process Technol.* **2011**, 92, 241.
- [325] Jessop, J.; Thompson, M. **2002**, *The international Copper Industry*, Wood Head Publishing, 1st., Cambridge, England
- [326] Fellenberg, G. **1980**. *Introdução aos Problemas da Poluição Ambiental*, Ed. Pedagógica e Universitária Ltda: São Paulo.
- [327] Rupp, M. T. C. **1996**. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.
- [328] Moreno-Piraján, J. C.; Gómez-Cruz, R.; García-Cuello, V.; Giraldo, L.; *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2010a** 89, 122.
- [329] Moreno-Piraján, J. C.; Gómez-Cruz, R.; Giraldo, L.; *Materials* **2010b**, 3, 452.
- [330] Moreno-Piraján, J. C.; Gómez-Cruz, R.; Giraldo, L.; *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2010c**, 87, 188.
- [331] UNE **1995**. Norma Espanhola UNE 32 111. Madrid.
- [332] Bispo, M. D.; Barros, J. A. S.; Tomasini, D.; Primaz, C.; Caramão, E. B.; Dariva, C.; Krause, L. C.; *J. Earth Sci.Eng.* **2016**, 6, 235.
- [333] Van den Dool, H., Kratz, P.D. *J. Chromatogr. A* **1963**, 11, 463.
- [334] NIST, Livro de Química na Web, SRD 69. Acesso em 10/06/2017, disponível em: <http://webbook.nist.gov>.
- [335] Farmacopéia Brasileira, 4 ed., Ed.; Atheneu, São Paulo, **1988**.
- [336] ABNT, N. (1949). MB-15.
- [337] Galhetas, M.; Mestre, A. S.; Pinto, M.; Gulyurtlu, I.; Lopes, H.; Carvalho, A.; *J. Colloid Interface Scienc.* **2014**, 433, 94.
- [338] Carvalho, A. P., Gomes, M., Mestre, A. S., Pires, J.; Carvalho, M. B. *Carbon*, **2004**, 42, 667.
- [339] Carvalho, A. P.; Mestre, A. S.; Pires, J.; Pinto, M. L.; Rosa, M. E.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, 93, 226.
- [340] Mestre, A. S.; Pinto, M. L.; Pires, J.; Nogueira, J. M.; Carvalho, A. P.; *Carbon* **2010**, 48, 972.
- [341] Cheng, H.; Lu, C.; Liu, J.; Yan, Y.; *Prog. Nat. Scienc. Mat. Inter.* **2017**, no prelo.
- [342] ICCD. (s.d.). International Centre for Diffraction Data. Acesso em 29/06/2016, disponível em <http://www.icdd.com/>
- [343] Noh, S. J.; Schwarz, A. J.; *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, 130, 157.
- [344] Runtti, H.; Tuomikoski, S.; Kangas, T.; Lassi, U.; Kuokkanen, T.; Rämö, J.; *J. Water Process Engineer.* **2014**, 4, 12.
- [345] Strehler, A.; *Ecol. Eng.* **2000**, 16, 25.
- [346] Slopiecka, K.; Bartocci, P.; Fantozzi, F. *Appl. Energy* **2012**, 97, 491.
- [347] Shen, D. K.; Gu, S.; Luo, K. H.; Wang, S. R.; Fang, M. X.; *Bioresour. Technol.* **2010**, 101, 6136.
- [348] Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H.; Zheng, C.; *Fuel* **2007**, 86 1781.
- [349] Dhyani, V.; Bhaskar, T. *Renew. Energy* **2017**, No prelo.
- [350] Sundaram, E. G.; Natarajan, E.; *J. Engineer. Research* **2009**, 6, 33.
- [351] Primaz, C. T. **2014**. *Caracterização dos compostos presentes no bio-óleo obtido a partir da pirólise da borra residual de café*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre.

- [352] Kelkar, S.; Saffron, C. M.; Chai, L.; Bovee, J.; Stuecken, T. R.; Garedewa, M.; Kriegel, R. M.; *Fuel Proces Technol.* **2015**, 137, 170.
- [353] de Almeida, M. B. **2008**. Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico. Em Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro: Rio de Janeiro.
- [354] Machado, M. **2013**. Produção e Tratamento Catalítico de Bio-Óleo Produzido a Partir da Pirólise do Bagaço de Cana-de-Açúcar. Em Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro: Rio de Janeiro.
- [355] Pattiya, A.; Sukkasi, S.; Goodwin, V.; *Energy*, **2012**, 44, 1067.
- [356] Henkel C.; Muley, P. D.; Abdollahi, K. K.; Marculescu, C.; Boldor, D.; *Energy Convers. Managemen.* **2016**, 109, 175.
- [357] Carrier, M.; Hugo, T.; Gorgens, J.; Knoetze, H.; *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2011**, 90, 18.
- [358] Chen, T., Liu, R.; Scott, N. R. *Fuel Proces. Technol.* **2016**, 142, 124.
- [359] Barros, J. A. S.; Krause, M. C.; Lazzari, E.; Bjerk, T. R.; do Amaral, A. L.; Caramão, E. B.; Krause, L. C.; *Microchem. J.* **2018**, 137, 30.
- [360] Pandey, M. P.; Kim, C. S.; *Chem. Eng. Technol.* **2011**, 34, 29.
- [361] Kleinert, M.; Barth, T.; *Chem. Eng. Technol.* **2008**, 31 (5), 736.
- [362] Asmadi, M.; Kawamoto, H.; Saka, S.; *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2011**, 92, 76.
- [363] Kong, Y.; Chen, X.; Wang, W.; Chen, Z.; *Anal. Chim. Acta.* **2011**, 688, 203.
- [364] Boateng, A. A.; Sadaka, S.; **2009**. Agriculture and Nature Resources. University OF Arkansas. Acesso em 22/09/2017, disponível em www.academia.edu/4469223/Pyrolysis_and_bio_oil.
- [365] Li, Q.; Lam, L. K. M.; Xun, L.; *Biodegradation* **2011**, 22, 1215.
- [366] Yuan, Z.; Chen, B.; Zhao, J.; *Chem. Eng. Sci.* **2011**, 66, 3057.
- [367] Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. *Chem. Ver.* **2007**, 107, 2411.
- [368] Schiller, R.; Tichotova, L.; Pavlik, J.; Buchta, V.; Melichar, B.; Votruba, I.; Kuneš, J.; Špulak, M.; Pour, M. *Bioorganic & Medicinal Chemistr. Letters* **2010**, 20, 7358.
- [369] McKie, J. A.; Bhagwat, S. S.; Brady, H.; Doubleday, M.; Gayo, L.; Hickman, M.; Jalluri, R. K.; Khammungkhune, S.; Kois, A.; Mortensen, D.; Richard, N.; Sapienza, J.; Shevlin, G.; Steinb, B.; Sutherland, M.; *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **2004**, 14, 3407.
- [370] Craveiro, A. A.; De Queiroz, D. C.; *Quimica Nova* **1993**, 16, 224.
- [371] Gupta, P.; Lahuerta, J.; Jones, S.; Robson, S. F.; Samuels, G. M. R.; Wilson, A. B.; Wythes, M. J.; Monkhouse, K. L. Land, G. C.; Uso de derivados de indol para el tratamiento de trastornos dermatológicos, neuropatías periféricas, artritis, enfermedades alérgicas u obstructivas crónicas de las vías respiratorias, glaucoma e inflamación ocular. Pat. ES 2 167 465 T3, 30.07.1997, Espanha, Pfizer Research and Development Company, N.V./S.A.)
- [372] Toche, R. B.; Janrao, R. A.; *Arabian J. Chem.* **2015** in press.
- [373] Romagnoli, R.; Baraldi, P. G.; Carrion, M. D.; Cruz-Lopez, O.; Cara, C. L.; Delia, P.; Mojgan, A. T.; Jan, B.; Ernest, H.; Enrica, F.; Roberto, G.; *Drug Des. Discov.* **2009**, 6, 298.
- [374] Henry, G. D.; *Tetrahedron* **2004**, 60 (29), 6043.
- [375] Singh, V.; Mizrahi, V.; *Drug Disc. Today* **2017**, 22 (3), 503.
- [376] Borsari, C.; Ferrari, S.; Venturelli, A.; Costi, M. P.; *Drug Disc. Today*, **2017**, 22, 576.
- [377] Islam, M. M.; Hameed, H. M. A.; Mugweru, J.; Chhotaray, C.; Wang, C.; Tan, Y.; Liu, J.; Li, X.; Tan, S.; Ojima, I.; Wai, W.; Eric, Y.; *J. Genet. Genom.* **2017**, 44 (1), 21.
- [378] Sudo, R.; Mendes, T.; Raimundo, J.; Nascimento-Junior, N.; Leal, D.; Fraga, C.; Barreiro, E.; Zapata-Sudo, G.; *Europ. J. Pain* **2009**, 12, S170.

- [379] Rivera-Utrilla, J.; Sánchez-Polo, M.; Gómez-Serrano, V.; Álvarez, P. M.; Alvim-Ferraz, M. C. M.; Dias, J. M.; *J. Hazard. Mater.* **2011**, 187, 1.
- [380] Tkach, V. V.; Nechyporuk, V. V.; Yagodynets, P. I.; *Rev. Process. Quím.* **2014**, 4, 49.
- [381] Ferreira, N. L. **2014**. Pirólise de biomassa lignocelulósica utilizando diferentes catalisadores para produção de bio-óleo. Universidade Federal de Minas Gerais: Belo Horizonte.
- [382] Bhuiyan, T. I.; Tak, J. K.; Sessarego, S.; Harfield, D.; Hill, J. M.; *Chemosphere*, **2017**, 168, 1337.
- [383] Koltowski, M.; Charmas, B.; Skubiszewska-Zięba, J.; Oleszczuka, P.; *Ecotox. Environ. Safe.* **2017**, 136, 119.
- [384] Dunnigan, L.; Ashman, P. J.; Zhang, X.; Kwong, C. W.; *J. Clean. Produc.* **2016**, no prelo.
- [385] Klasson, K. T.; *Biomass Bioenerg.* **2017**, 96, 50.
- [386] Anon. **2003**. Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar that Is Used in Soil, IBI-STD-01.1, International Biochar Initiative. Westerville.
- [387] Anon. **2014**. Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar that Is Used in Soil, IBI-STD-2.0, International Biochar Initiative. Westerville.
- [388] Schmidt, H. P.; Bucheli, T.; Kammann, C.; Glaser, B.; Abiven, S.; Leifeld, J. **2014**. European Biochar Certificate-guidelines for a Sustainable Production of Biochar, Ver. 5, European Biochar Foundation. Arbaz, Switzerland.
- [389] Salema, A. A.; Afzal, M. T.; Motasemi, F.; *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2014**, 105, 217.
- [390] Andrade-Eiroa, A.; Canle, M.; Leroy-Cancellieri, V.; Cerdà, V.; *TrAC* **2016**, 80, 641.
- [391] Andrade-Eiroa, A.; Canle, M.; Leroy-Cancellieri, V.; Cerdà, V.; *TrAC* **2016**, 80, 655.
- [392] Sotelo, J. L.; Rodríguez, A.; Álvarez, S.; García, J.; *Chem. Eng. Res. Des.* **2012**, 90, 967.
- [393] Habila, M. A.; Alothman, Z. A.; Al-Tamrah, S. A.; Ghafar, A. A.; Soylak, M.; *J. Indus. Engineer. Chem.* **2015**, 32, 336.
- [394] Durán-Valle, C. J.; Ed. InTech: Rijeka, Croatia, **2012**, 37.
- [395] Mubarik, S.; Saeed, A.; Athar, M. M.; Iqbal, M.; *J. Ind. Engineer. Chem.* **2016**, 33, 115.
- [396] Crombie, K.; Masek, O.; Sohi, S. P.; Brownsort, P.; Cross, A.; *G. C. B. Bioenergy* **2013**, 5, 122.
- [397] Spokas, K. A.; *Carbon* **2010**, 1, 289.
- [398] Windeatt, J. H.; Ross, A. B.; Williams, P. T.; Forster, P. M.; Nahil, M. A.; Singh, S.; *J. Environmen. Manag.* **2014**, 146, 189.
- [399] Enders, A.; Hanley, K.; Whitman, T.; Joseph, S.; Lehmann, J.; *Bioresour. Technol.* **2012**, 114, 644.
- [400] Toledo, B. L.; Garcia, M. A. F.; Utrilla, J. R.; Castilla; C. M. Fernández; F. J. V.; *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 6246.
- [401] Guillarduci, V. V.; Mesquita, J. P.; Martelli, P. B.; Gorgulho, H. F.; *Quím. Nova* **2006**, 29, 1226.
- [402] Yang, T.; Lua, A. C.; *J. Coll. Interf. Scienc.* **2003**, 267, 408.
- [403] Puziy, A. M.; Poddubnaya, O. I.; Martínez-Alonso, A.; *Carbon* **2005**, 43, 2857.
- [404] Puziy, A. M.; Poddubnaya, O. I.; Martínez-Alonso, A.; Castro-Muniz, A.; Suárez-García, F.; Tascón, J. N.; *Carbon* **2007**, 45, 1941.
- [405] Brum, S. S.; *Quím. Nova* **2008**, 31, 1048.
- [406] Wang, X. S.; Qin, Y.; *Process Biochem.* **2005**, 40, 677.
- [407] Wang, X.; Liang, X.; Wang, Y.; Wang, X.; Liu, M.; Yin, D.; Xia, S.; Zhao, J.; Zhang, Y.; *Desalination* **2011**, 278, 231-237
- [408] Demiral, H.; Güngör, C.; *J. of Cleaner Product.* **2016**, 124, 103.

- [409] Hadjittofi, L.; Prodromou, M.; Pashalidis, I.; *Biores. Technol.* **2014**, 159, 460.
- [410] Mahaninia, M. H.; Rahimian, P.; Kaghazchi, T.; *Sep. Science Eng.* **2015**, 23 (1), 50.
- [411] Anandkumar, J.; Mandal, B.; *J. Haz. Mat.* **2009**, 168(2-3), 633.
- [412] Tan, X.; Liu, S.; Liu, Y.; Gu, Y.; Zeng, G.; Hu, X.; Wang, X.; Liu, S.; Jiang, L.; *Bioresour. Technol.* **2017**, 227, 359.
- [413] Inyang, M. I.; Gao, B.; Yao, Y.; Xue, Y.; Zimmerman, A.; Mosa, A.; Pullammanappallil, P.; Sik, Y.; Cao, X.; *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* **2016**, 46 (4), 19.

7 APÊNDICES

APÊNDICE A: Termogramas dos biochars produzidos.

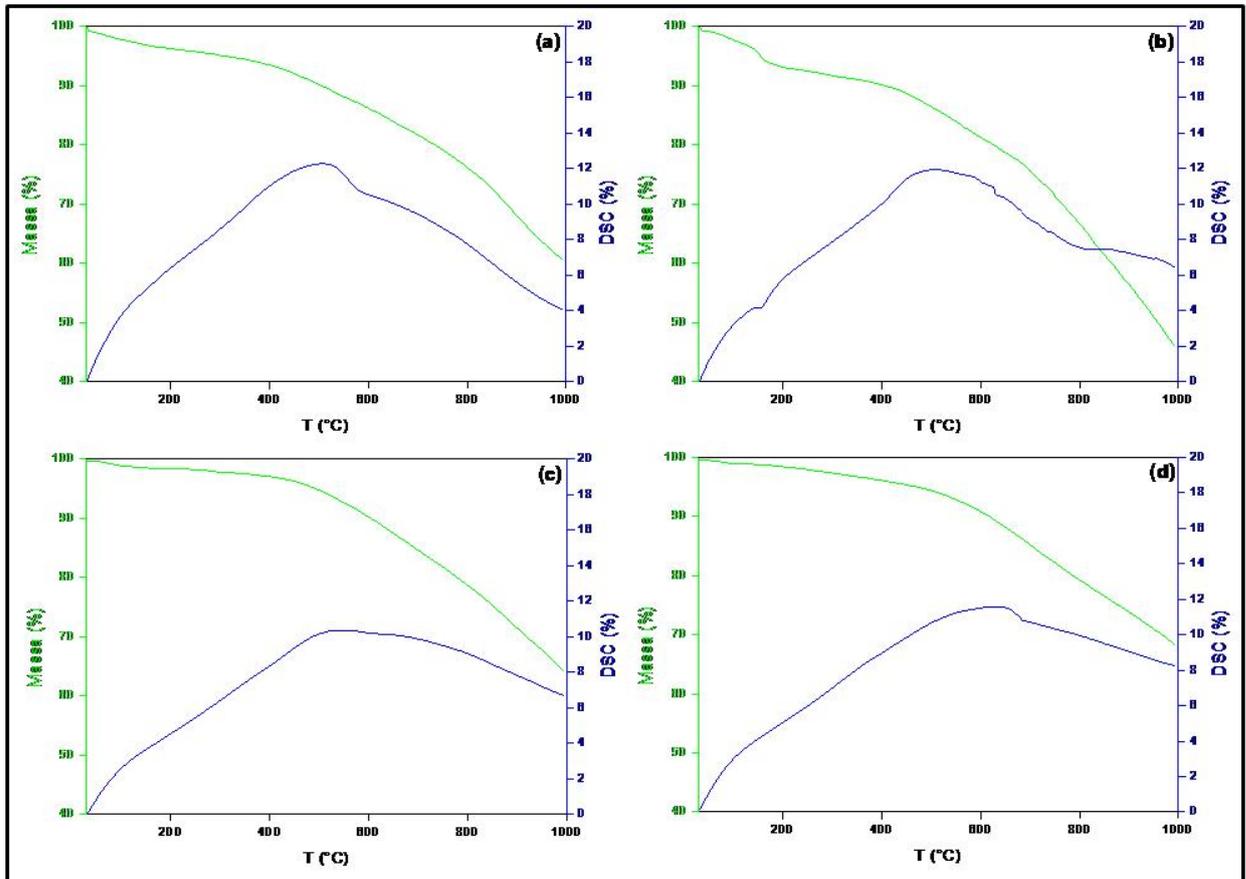


Figura A1: Termogramas dos biochars BFCV (a), BRIC (b), BPC (c) e BBC (d). A linha verde representa a perda de massa relativa à degradação térmica e, a linha azul, a derivada desse perfil de perda de massa.

APÊNDICEB: Compostos identificados por GC×GC/qMS.**Tabela B1:** Compostos identificados das 4 amostras de bio óleos (BOFCV, BORIC, BOPC e BOBC) analisadas por GC×GC/qMS.

Nome do composto ou classificação	LTPRI	BOFCV			BORIC			BOPC			BOBC		
	(teórico)	¹ D	² D	Volume (%)	¹ D	² D	Volume (%)	¹ D	² D	Volume (%)	¹ D	² D	Volume (%)
Derivado de açúcar	-	-	-	-	-	-	-	25,9	1,4	0,26	-	-	-
Derivado de açúcar	-	-	-	-	-	-	-	29,0	1,5	1,15	29,0	2,3	0,60
Derivado de açúcar	-	-	-	-	-	-	-	29,3	1,6	0,27	-	-	-
Derivado de açúcar	-	-	-	-	-	-	-	29,5	1,5	1,21	-	-	-
Derivado de açúcar	-	-	-	-	-	-	-	30,2	1,3	1,26	-	-	-
Derivado de açúcar	-	-	-	-	-	-	-	31,5	1,3	0,55	-	-	-
Derivado de açúcar	-	-	-	-	-	-	-	31,7	1,4	0,26	-	-	-
Derivado de açúcar	-	-	-	-	-	-	-	36,4	2,0	0,37	-	-	-
Derivado de açúcar	-	-	-	-	-	-	-	37,9	1,7	1,17	37,9	2,5	0,57
Derivado de açúcar	-	-	-	-	-	-	-	39,1	1,7	0,60	39,1	2,6	0,57
Derivados de açúcar (volume total)				0,00			0,00			7,10			1,74
Derivados de açúcar (número de compostos)				0			0			10			3
Propanal	786	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13,7	2,0	0,60
Furfural	831	14,7	1,1	3,34	-	-	-	15,8	1,0	0,51	15,8	1,8	3,03
3-Furaldeído	837	15,4	1,0	0,11	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Furaldeído, 5-metil	963	21,3	1,4	0,56	-	-	-	20,8	1,0	0,45	20,8	1,8	1,75
2-Furaldeído, 5-(hidróximetil)	1233	-	-	-	-	-	-	-	-	-	29,5	2,2	6,32
Furaldeído, acetoximetil	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	31,7	2,1	0,59
Benzaldeído, hidróxi	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	33,5	2,2	0,44
Furaldeído, hidróximetil	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	33,6	1,7	1,40
Benzaldeído, 4-hidróxi, 3-metóxi	1408	42,8	2,2	0,24	-	-	-	34,5	1,5	0,91	34,5	2,3	0,71
Butenal, fenil	-	43,0	1,4	0,24	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzaldeído, C3, hidróxi	-	45,3	1,8	0,61	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Continuação da Tabela B1...

Benzaldeído, dimetóxi, hidróxi	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40,8	2,6	0,63
Propenal, metóxi-fenil, hidróxi	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	42,7	2,6	1,24
Aldeídos (volume total)		5,11			0,00			1,87			16,71		
Aldeídos (número de compostos)		6			0			3			10		
Ciclopentanona	794	12,9	1,0	0,33	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Ciclopentan-1-ona, 2-metil	908	18,3	3,5	0,50	18,4	1,3	0,30	18,7	0,9	0,04	18,6	0,3	0,33
Etanona, 1-(2-furanil)	910	18,5	3,5	0,50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2(5H)-Furanona	915	-	-	-	-	-	-	19,0	1,5	0,55	18,9	2,3	0,66
2(3H)-Furanona, dihidro	920	18,8	2,0	0,09	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ciclopentanodiona	-	-	-	-	-	-	-	19,3	1,0	0,26	-	-	-
Ciclopentanona, C1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19,3	1,8	0,66
2-Ciclopenten-1-ona, 3-metil	973	21,6	1,4	0,26	21,5	1,5	0,38	20,9	1,1	0,27	-	-	-
2(5H)-Furanona, 3-metil	977	-	-	-	-	-	-	21,3	1,3	0,09	-	-	-
Piranona	-	-	-	-	-	-	-	21,5	1,4	0,10	-	-	-
Ciclopentenona, C2	-	-	-	-	23,0	4,3	0,33	-	-	-	-	-	-
2-Ciclopenten-1-ona, 2-hidróxi, 3-metil	1028	24,6	1,4	0,54	24,4	0,5	0,18	23,0	1,0	1,14	23,0	1,8	0,94
2-Ciclopenten-1-ona, 2,3-dimetil	1040	25,2	4,9	0,39	25,3	1,4	0,41	23,5	1,0	0,66	23,4	3,5	0,38
Ciclopentanona, C2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	23,5	1,8	0,31
1,2-Ciclopentanodiona, 3-metil	1043	-	-	-	24,6	1,4	0,65	-	-	-	-	-	-
Furanona, C1	-	-	-	-	-	-	-	23,8	1,5	0,13	-	-	-
2-Ciclopenten-1-ona, 2,3,4-trimetil	1071	-	-	-	26,5	1,3	0,19	-	-	-	-	-	-
C2 Ciclopentenona	-	-	-	-	27,2	1,6	0,42	24,9	1,3	0,21	-	-	-
C3 Ciclopentenona	-	-	-	-	28,6	1,4	0,39	-	-	-	-	-	-
Maltol	1111	-	-	-	-	-	-	26,0	1,2	0,65	-	-	-
Ciclopentanona, hidróxi, C2	-	-	-	-	-	-	-	26,1	1,0	0,56	26,1	1,8	0,78
2-Ciclopenten-1-ona, 3-etil, 2-hidróxi	1140	29,4	1,4	0,54	29,4	1,4	1,00	-	-	-	-	-	-
Piranona, C1	-	-	-	-	-	-	-	26,1	2,0	0,16	26,2	2,7	0,11
Furanona, C3	-	-	-	-	-	-	-	26,3	1,6	0,19	-	-	-

Continuação da Tabela B1...

4H-Pira-4-ona, 2,3-dihidro 3,5-dihidróxi, 6-metil	1154	-	-	-	-	-	-	26,9	1,1	0,38	27,0	1,9	0,42
Piranona, C2	-	-	-	-	-	-	-	27,3	1,3	0,43	-	-	-
Indanona, C1	-	34,0	1,3	0,49	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2(3H)-Benzofuranona	1250	35,2	2,0	0,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzofuranona, C1	-	36,1	1,8	0,16	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Indanona	1292	37,6	2,0	0,30	37,6	2,1	0,52	31,3	1,4	0,30	31,3	2,3	0,24
Indanona, C1	-	38,8	1,8	0,18	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Indanona, C1	-	39,3	1,9	0,15	39,2	2,0	0,21	-	-	-	-	-	-
Indanona, C1	-	40,8	1,9	0,41	40,8	2,0	0,45	-	-	-	-	-	-
Benzofuranona, C1	-	-	-	-	-	-	-	32,5	1,6	0,26	-	-	-
Naftalenona, metóxi	-	-	-	-	-	-	-	33,9	1,2	0,95	34,9	2,2	0,79
Indanona, hidróxi	-	41,1	2,0	0,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzopiranona	-	42,3	2,3	0,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Indanona, C1	-	42,7	2,0	0,33	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Indanona, C1	-	43,3	2,0	0,22	43,5	2,2	0,32	-	-	-	-	-	-
Indanona, C3	-	44,0	1,4	0,15	44,3	1,9	0,87	34,1	0,8	0,23	-	-	-
Indanona, metóxi, C1	-	45,8	1,7	0,35	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Pentadecanona	1497	46,6	1,0	0,17	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzopiranona, hidróxi	-	47,9	2,5	0,21	-	-	-	-	-	-	37,7	2,6	0,56
2-Propanona, 1-(4-hidróxi, 3-metóxiifenil)	1541	48,3	2,1	0,57	-	-	-	37,8	1,5	1,08	37,8	2,3	0,78
Naftalenodiona, hidróxi, metil	-	-	-	-	-	-	-	40,8	1,7	0,55	-	-	-
Acetofenona, 3,5-dimetóxi, 4-hidróxi	1744	-	-	-	-	-	-	42,4	1,7	0,60	42,4	2,6	1,03
Acetofenona, dimetóxi, hidróxi	-	-	-	-	-	-	-	43,2	1,7	1,51	43,2	2,6	1,30
2-Heptadecanona	1902	61,6	1,1	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Octadecanona	2004	-	-	-	64,8	1,3	0,27	-	-	-	-	-	-
Cetonas (volume total)				7,30				11,32					9,30
Cetonas (número de compostos)				25				24					15
Ácido butanóico	785	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13,1	2,9	0,40
Ácido pentanóico, 4 metil	949	19,9	3,2	0,49	-	-	-	20,0	0,5	0,13	-	-	-

Continuação da Tabela B1...

Ácido hexanóico	949	-	-	-	-	-	-	21,1	0,5	0,18	-	-	-
Ácido heptanóico	970	-	-	-	-	-	-	24,3	0,6	0,25	-	-	-
Ácido octanóico	1170	31,8	0,9	0,71	-	-	-	27,4	0,6	0,51	-	-	-
Ácido decanóico	1362	40,8	5,0	0,57	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ácido dodecanóico	1563	49,2	1,1	3,91	-	-	-	38,0	0,8	0,55	-	-	-
Ácido carboxílico	-	-	-	-	-	-	-	38,8	2,4	0,16	-	-	-
Ácido carboxílico	-	-	-	-	-	-	-	38,9	2,4	0,28	-	-	-
Ácido tetradecanóico	1761	56,6	1,2	1,84	-	-	-	42,6	0,9	0,59	42,6	1,7	0,21
Ácido benzenoacético, dimetóxi, hidróxi	-	57,4	2,5	0,46	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ácido hexadecanóico	1963	63,4	1,3	1,52	63,4	1,3	0,34	46,7	1,0	2,44	46,7	1,8	0,70
Ácido heptadecanóico	2080	-	-	-	-	-	-	48,9	0,9	0,42	-	-	-
Ácido 9-octadecenóico	2141	69,0	1,4	0,78	-	-	-	50,2	1,2	3,23	-	-	-
Ácidos (volume total)		10,30			0,34			8,73			1,30		
Ácidos (número de compostos)		8			1			11			3		
Ácido benzóico, metil éster	1097	28,2	1,4	0,43	28,2	1,4	0,23	-	-	-	-	-	-
Ácido octanóico, metil éster	1124	29,4	3,5	0,18	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tridecenol, acetato	-	-	-	-	-	-	-	40,8	0,7	0,44	-	-	-
Ácido benzóico, 4-metóxi, metil éster	1378	41,7	1,7	0,34	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ácido dodecanóico, metil éster	1525	47,7	1,0	0,55	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Etil Tetradecanoato	1687	-	-	-	-	-	-	41,0	1,9	0,23	-	-	-
Metil tetradecanoato	1726	55,4	1,0	0,35	55,4	1,1	0,20	-	-	-	-	-	-
Ácido hexadecanóico, metil éster	1926	62,3	1,1	0,42	62,3	1,2	0,81	46,0	0,8	0,41	46,0	1,7	0,34
9,12-Ácido octadecadienóico, metil éster	2097	-	-	-	67,7	1,4	0,43	-	-	-	-	-	-
Ácido 9-octadecenóico, metil éster	2106	67,9	1,3	0,30	67,8	1,4	0,60	-	-	-	49,4	1,8	0,39
Ácido octadecanóico, metil éster	2128	-	-	-	68,6	1,3	0,38	-	-	-	-	-	-
Ácido eicosanóico, metil éster	2329	-	-	-	74,3	1,4	0,62	53,3	1,1	0,42	-	-	-
Ácido heneicosanóico, metil éster	2430	-	-	-	77,0	1,4	0,12	-	-	-	-	-	-
Ésteres (volume total)		2,58			3,39			1,51			0,73		
Ésteres (número de compostos)		7			8			4			2		
Furano, 2,5-dimetil	718	9,6	0,4	0,49	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Continuação da Tabela B1...

Furano, 2-etil, 5-metil	804	13,2	1,9	0,08	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Furano, 2-acetil	910	-	-	-	18,6	1,3	0,26	-	-	-	-	-	-
Benzeno, metóxi	918	18,8	1,1	0,39	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzofurano	1005	23,1	3,5	0,48	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzeno, 1-metóxi, 3-metil	1020	24,2	3,5	0,49	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzofurano, 2-metil	1109	29,0	1,3	1,23	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzeno, 1,2-dimetóxi	1147	30,7	1,6	0,21	34,2	1,6	0,61	-	-	-	-	-	-
Benzofurano, 2,3-dihidro	1221	34,2	1,5	0,39	-	-	-	29,0	1,1	3,44	29,0	1,9	5,51
Benzofurano, 4,7-dimetil	1220	34,4	1,3	0,76	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Furfural, 5-hidróximetil	1233	34,8	2,1	0,13	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Furfural, 5-[[acetilóxi]metil]	1304	38,5	1,9	0,19	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Naftaleno, metóxi	-	39,8	1,4	0,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzeno, 1,2,3-trimetóxi, 5-metil	1407	42,8	1,6	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzofurano, C1, hidróxi	-	43,0	1,9	0,29	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzeno, trimetóxi	-	44,7	1,9	0,79	-	-	-	-	-	-	35,5	2,1	1,85
Benzeno, dimetóxi, C2	-	-	-	-	-	-	-	36,7	1,5	0,96	36,8	2,3	0,76
Benzeno, trimetóxi, C1	-	-	-	-	-	-	-	37,5	1,3	0,96	37,5	2,1	1,27
Benzeno, dimetóxi, C3	-	44,8	1,4	0,13	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzeno, dimetóxi, C2	-	50,4	2,1	0,51	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Furano, C6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	39,2	1,6	0,39
Éteres (volume total)				7,07			0,87			5,37			9,79
Éteres (número de compostos)				17			2			3			5
Ciclopenteno, diol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16,6	3,9	0,25
2-Furanometanol	855	15,7	1,0	0,35	15,8	1,0	0,24	16,6	0,8	0,37	16,6	1,6	0,36
Furanometanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	26,4	2,4	0,07
Furanometanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	28,4	2,5	0,33
Álcool linear	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	41,8	1,7	0,34
Álcool ramificado	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	42,8	1,4	0,17
Álcool ramificado	-	-	-	-	-	-	-	44,3	0,7	1,50	-	-	-
Álcool ramificado	-	-	-	-	-	-	-	44,8	0,7	0,48	-	-	-

Continuação da Tabela B1...

Álcool ramificado	-	-	-	-	-	-	-	45,2	0,7	0,98	-	-	-
1-Dodecanol	1458	44,8	0,8	0,08	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Álcool Ramificado	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	47,5	1,9	0,33
Álcoois (volume total)		0,43			0,24			3,33			1,85		
Álcoois (número de compostos)		2			1			4			7		
Fenol	979	22,0	5,2	5,09	22,0	1,3	3,03	21,3	0,9	3,05	21,3	1,7	1,40
Fenol, 2-metil	1052	25,8	1,3	2,07	25,8	1,5	1,81	23,8	0,9	1,21	23,8	1,7	0,90
Fenol, 3-metil	1077	27,0	1,3	2,53	27,0	1,3	2,39	24,5	0,9	3,05	24,5	1,7	2,12
Fenol, 2-metóxi	1092	27,9	1,4	2,03	27,9	1,5	2,04	25,2	1,0	2,10	25,2	1,8	1,57
Fenol, 2,6-dimetil	1108	28,7	5,3	0,97	28,8	1,4	0,80	25,7	1,0	0,60	-	-	-
Fenol, C2	-	-	-	-	-	-	-	26,5	0,9	0,58	-	-	-
Fenol, 2-etil	1138	30,2	1,3	0,87	30,2	1,4	1,16	26,9	0,9	1,18	26,6	1,7	0,43
Fenol, 2,5-dimetil	1151	30,8	1,3	1,35	30,8	1,3	1,28	27,4	1,0	2,98	26,9	1,7	0,78
Fenol, 3-etil	1169	31,8	1,4	1,33	31,8	1,4	2,30	-	-	-	27,4	1,8	4,08
Fenol, 2,3-dimetil	1180	32,3	1,4	0,48	32,2	1,5	0,73	-	-	-	-	-	-
Fenol, 4-metóxi, 3-metil	1183	32,5	1,4	0,54	32,4	1,5	0,41	-	-	-	-	-	-
Fenol, C3	-	32,7	1,3	0,17	32,7	1,4	0,38	-	-	-	-	-	-
Fenol, 2-metóxi, 5-metil	1191	32,8	1,4	0,33	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenol, 2-metóxi, 4-metil	1195	33,2	1,4	2,43	33,1	1,5	1,83	28,4	1,0	3,32	28,4	1,8	1,72
Fenol, 2,4,6-trimetil	1204	33,7	1,4	0,63	33,6	1,4	1,01	-	-	-	-	-	-
Fenol, 2-propil	1224	-	-	-	34,4	1,3	0,56	-	-	-	-	-	-
Fenol, C3	-	34,6	5,3	0,86	34,7	1,4	0,92	-	-	-	-	-	-
Hidroquinona	1241	35,0	1,6	0,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenol, 2-etil, 6-metil	1236	-	-	-	35,0	1,6	0,40	-	-	-	-	-	-
Fenol, 4-etil, 3-metil	1239	35,2	1,4	0,79	35,2	1,4	0,79	29,7	1,0	1,61	29,7	1,8	1,45
Fenol, 2-etil, 5-metil	1240	35,4	1,4	0,38	35,4	1,4	0,60	-	-	-	-	-	-
Fenol, C3	-	36,2	1,3	0,53	36,2	1,4	0,76	-	-	-	-	-	-
1,2-Benzenodiol, 3-metóxi	1268	36,5	1,7	0,39	-	-	-	30,6	1,2	1,12	30,6	2,0	1,88
Fenol, C3	-	36,6	1,4	0,44	36,6	1,5	0,58	-	-	-	-	-	-
Fenol, 2,3,5-trimetil	1275	36,8	1,4	0,43	36,8	1,5	1,74	-	-	-	30,3	1,7	1,65

Continuação da Tabela B1...

Resorcinol	1272	36,8	1,9	0,22	36,8	1,9	0,53	-	-	-	-	-	-
Fenol, 2-metóxi, 4-etil	1285	37,3	1,4	1,62	37,2	1,5	1,48	31,0	1,0	1,71	31,0	1,8	1,23
1,2-Benzenodiol, 4-metil	1293	37,7	1,6	1,20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenol, 5-(1-metiletil), 2-metil	1297	-	-	-	37,9	1,4	0,30	-	-	-	-	-	-
Fenol, C4	-	-	-	-	38,6	1,4	0,61	-	-	-	-	-	-
Fenol, 2-metóxi, 4-etenil	1321	39,0	1,6	1,05	38,9	1,7	1,52	32,0	1,1	3,19	32,0	2,0	4,37
Benzenodiol, C2	-	-	-	-	-	-	-	32,8	1,4	0,33	-	-	-
Fenol, 2,6-dimetóxi	1357	40,6	1,9	1,28	40,5	2,0	0,87	33,0	1,3	2,90	33,0	2,2	5,08
Benzenodiol, C2	-	40,6	1,6	0,33	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenol, 2-metóxi, 3-(2-propenil)	1362	40,9	1,5	0,86	-	-	-	33,2	1,1	1,00	-	-	-
Fenol, 2,3,5,6-tetrametil	1361	-	-	-	41,0	1,6	0,67	-	-	-	-	-	-
Fenol, dimetóxi	-	41,1	1,7	0,35	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenol, 2-metóxi, 4-propil	1374	41,4	1,4	0,55	41,3	1,5	0,74	33,4	1,0	0,57	33,4	1,8	0,53
1,2-Benzenodiol, 4-etil	1392	42,0	1,6	0,63	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenol, C4	-	-	-	-	42,2	1,7	0,69	-	-	-	-	-	-
Fenol, metóxi, C3	-	43,2	1,6	0,83	43,1	1,7	0,66	34,6	1,1	0,51	-	-	-
Fenol, 3-carbometóxi	-	43,6	1,9	0,91	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenol, dimetóxi	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35,1	1,9	0,43
Fenol, 2-metóxi, 4-(1-propenil)	1459	45,0	1,6	1,27	44,9	1,7	1,06	35,5	1,3	1,06	35,7	2,0	1,42
Fenol, 4-carbometóxi	-	45,0	1,9	0,33	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenol, metóxi, C3	-	-	-	-	-	-	-	35,7	1,2	1,42	-	-	-
Fenol, 4-acetil, 2-metóxi	1491	46,6	2,1	0,45	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenol, C6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	36,4	2,2	0,50
Fenol, 1,4-di-terc-butil	1519	-	-	-	-	-	-	-	-	-	37,0	1,7	0,29
1-Naftol	1525	47,6	2,2	0,22	47,9	2,3	0,38	-	-	-	-	-	-
Fenol, trimetóxi, C1	-	48,0	1,8	0,89	48,0	1,9	1,06	-	-	-	-	-	-
Fenol, metóxi, C4	-	49,6	2,0	0,67	-	-	-	38,5	1,4	1,16	38,5	2,2	1,64
Fenol, 2,6-dimetóxi, 4-(2-propenil)	1609	51,1	1,9	0,73	-	-	-	-	-	-	39,3	2,2	1,38
Naftol, C1	-	51,7	2,2	0,25	51,7	2,3	0,30	-	-	-	-	-	-
Naftol, C1	-	52,1	2,2	0,27	51,9	2,4	0,23	-	-	-	-	-	-

Continuação da Tabela B1...

Naftol, C1	-	52,8	2,3	0,38	52,8	2,4	0,33	-	-	-	-	-	-
Fenol, dimetóxi, C3	-	53,0	2,0	0,67	-	-	-	40,5	1,4	1,06	40,5	2,2	1,48
Fenol, dimetóxi, C3	-	54,8	2,0	1,41	54,8	2,1	0,90	41,7	1,4	1,52	41,6	2,3	2,54
Fenóis (volume total)		42,09			37,88			37,23			38,87		
Fenóis (número de compostos)		46			38			23			23		
Tolueno	769	11,8	1,9	2,44	11,8	0,9	1,46	-	-	-	-	-	-
Benzeno, etil	864	16,0	2,3	0,61	-	-	-	-	-	-	-	-	-
p-Xileno	868	16,4	2,3	1,89	16,4	2,3	0,67	-	-	-	-	-	-
Benzeno, etenil	894	-	-	-	17,5	2,8	0,74	-	-	-	-	-	-
o-Xileno	896	17,6	2,5	0,85	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzeno, propil	959	20,8	2,5	0,33	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzeno, 1-etil, 4-metil	965	21,2	4,9	1,02	21,2	2,9	0,28	-	-	-	-	-	-
Benzeno, 1,2,3-trimetil	976	21,6	2,5	0,17	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzeno, 1-etil, 3-metil	968	22,2	2,8	0,26	22,2	2,8	0,28	-	-	-	-	-	-
Benzeno, 1-etil, 2-metil	988	22,9	2,7	0,30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzeno, 1,2,4-trimetil	996	-	-	-	22,9	2,8	0,26	-	-	-	-	-	-
Indano	1036	25,2	3,3	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Indeno	1045	25,6	3,7	0,42	25,6	3,7	0,47	-	-	-	-	-	-
Benzeno, butil	1058	26,2	2,9	0,30	26,2	3,0	0,13	-	-	-	-	-	-
Benzeno, 1-metil, 2-propil	1067	26,8	2,9	0,22	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzeno, C4	-	27,4	3,1	0,19	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzeno, 4-(1-metiletil), 1-metil	1094	-	-	-	28,0	1,0	0,18	-	-	-	-	-	-
Benzeno, C4	-	-	-	-	30,0	1,1	0,20	-	-	-	-	-	-
Indano, 4-metil	1148	30,6	3,8	0,13	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Indeno, 3-metil	1155	31,2	1,3	1,00	31,2	1,3	1,13	-	-	-	-	-	-
Benzeno, pentil	1163	31,4	3,6	0,43	31,4	1,0	0,31	-	-	-	-	-	-
Benzeno, (1,2-dimetilpropil)	1174	31,9	3,6	0,27	31,9	1,0	0,34	-	-	-	-	-	-
Indeno, C2	-	35,9	1,3	0,17	35,8	1,4	0,34	-	-	-	-	-	-
Benzeno, hexil	1266	36,4	1,0	0,21	36,4	1,0	0,27	-	-	-	-	-	-
Benzeno, C6	-	36,8	1,0	0,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Continuação da Tabela B1...

Naftaleno, 1-metil	1307	38,4	1,6	0,78	38,3	1,6	0,83	-	-	-	-	-	-
Benzeno, C6	1321	39,0	1,3	0,21	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Naftaleno, 2-metil	1318	39,2	1,6	0,46	39,1	1,7	0,71	-	-	-	-	-	-
Indenol	-	39,8	1,9	0,11	39,8	1,9	0,26	-	-	-	-	-	-
Indanol	-	40,1	1,7	0,59	40,1	1,8	0,68	-	-	-	-	-	-
Benzeno, heptil	1370	41,2	1,0	0,24	41,1	1,1	0,29	-	-	-	-	-	-
Benzeno, C7	-	41,4	1,0	0,18	42,8	1,6	0,44	-	-	-	-	-	-
Naftaleno, 1,3-dimetil	1417	-	-	-	43,2	1,7	0,66	-	-	-	-	-	-
Naftaleno, 1,5-dimetil	1438	-	-	-	44,1	1,7	0,67	-	-	-	-	-	-
Benzeno, C5	-	44,3	1,9	0,52	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Indeno, C2	-	-	-	-	45,3	2	0,61	-	-	-	-	-	-
Naftaleno, 1,8-dimetil	1472	-	-	-	45,5	1,9	0,42	-	-	-	-	-	-
Benzeno, C6	-	45,6	1,7	0,24	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzeno, octil	1474	45,6	1,1	0,19	45,6	1,1	0,36	-	-	-	-	-	-
Benzeno, C6	-	-	-	-	47,0	1,9	0,71	-	-	-	-	-	-
Naftaleno, C3	-	-	-	-	47,1	1,6	0,25	-	-	-	-	-	-
Benzeno, C6	1512	47,2	1,9	0,32	47,2	1,9		-	-	-	-	-	-
Naftaleno, C3	-	-	-	-	47,4	1,7	0,29	-	-	-	-	-	-
Naftaleno, 2,3,6-trimetil	1550	-	-	-	48,6	1,7	0,53	-	-	-	-	-	-
Benzeno, C6	-	-	-	-	49,2	2,0	0,53	-	-	-	-	-	-
Indeno, C4	-	-	-	-	49,2	1,8	0,34	-	-	-	-	-	-
Naftaleno, 1,6,7-trimetil	1565	-	-	-	49,4	1,7	0,27	38,0	1,2	0,82	-	-	-
Benzeno, nonil	1580	49,8	1,1	0,27	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Naftaleno, C3	-	-	-	-	50,0	1,9	0,44	-	-	-	-	-	-
Bifenil, C2	-	-	-	-							39,5	2,1	0,40
Fluoreno	1604	50,8	2,1	0,43	50,8	2,1	1,15	-	-	-	-	-	-
Benzeno, fenilmetil, etil	-	51,4	1,7	0,57	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Naftaleno, C3	-	-	-	-	51,5	2,0	0,69	-	-	-	-	-	-
Benzeno, 1-metildecil	1715	54,8	1,1	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoreno, 1-metil	1719	-	-	-	55,1	2,1	0,62	-	-	-	-	-	-

Continuação da Tabela B1...

Fluoreno, 2-metil	1720	55,2	2,0	0,36	55,5	2,2	1,47	42,1	1,5	0,69	-	-	-
Fluoreno, C1	-	-	-	-	55,9	2,2	0,36	-	-	-	-	-	-
Benzeno, undecil	1785	57,6	1,1	0,12	57,6	1,2	0,20	-	-	-	-	-	-
Benzeno, C12	-	57,8	1,2	0,09	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenantreno	1806	58,3	2,5	0,29	58,3	2,6	0,44	-	-	-	-	-	-
Antraceno, 2-metil	1930	-	-	-	62,4	2,5	0,57	-	-	-	-	-	-
Fenantreno, 1-metil	1959	-	-	-	63,2	2,7	0,40	-	-	-	-	-	-
Bifenil, C2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	44,3	2,6	1,10
Fenantreno, C2	-	-	-	-	65,8	2,5	0,25	-	-	-	-	-	-
Fenantreno, C3	-	-	-	-	70,4	2,6	0,34	-	-	-	-	-	-
Hidrocarbonetos aromáticos (volume total)		17,65			22,85			1,51			1,50		
Hidrocarbonetos aromáticos (número de compostos)		40			46			2			2		
HC ramificado	-	-	-	-	-	-	-	26,3	1,3	0,14	-	-	-
HC ramificado	-	-	-	-	44,9	0,7	0,26	-	-	-	-	-	-
HC ramificado	-	-	-	-	45,2	0,7	0,17	-	-	-	-	-	-
Pentadecano, 2,6,10-trimetil	1649	-	-	-	52,6	0,7	0,13	-	-	-	-	-	-
HC Ramificado	-	-	-	-	-	-	-	40,2	0,5	0,56	-	-	-
HC Ramificado	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	41,6	1,4	0,45
HC Ramificado	-	-	-	-	-	-	-	42,0	0,6	0,62	-	-	-
HC Ramificado	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	42,5	1,4	0,23
HC Ramificado	-	-	-	-	55,6	0,8	0,87	-	-	-	-	-	-
HC Ramificado	-	-	-	-	56,0	0,8	0,29	-	-	-	-	-	-
HC Ramificado	-	-	-	-	-	-	-	48,8	1,1	0,31	-	-	-
HC Ramificado	-	-	-	-	-	-	-	55,3	1,1	0,77	-	-	-
HC Ramificado	-	-	-	-	-	-	-	59,1	1,4	0,58	-	-	-
HC Ramificado	-	-	-	-	-	-	-	61,8	1,9	0,54	-	-	-
HC Ramificado	-	-	-	-	-	-	-	63,6	1,9	0,40	-	-	-
Hidrocarbonetos ramificados (volume total)		0,00			1,73			3,92			0,67		
Hidrocarbonetos ramificados (número de compostos)		0			5			8			2		
1-Undeceno	1091	27,8	2,4	0,39	27,9	0,5	0,13	-	-	-	-	-	-

Continuação da Tabela B1...

2-Undeceno	1103	28,5	2,3	0,23	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-Dodeceno	1186	32,9	3,1	0,43	32,9	0,7	0,25	-	-	-	-	-	-
2-Dodeceno	1205	-	-	-	33,6	0,7	0,09	-	-	-	-	-	-
1-Trideceno	1293	37,7	0,6	0,27	37,6	0,7	0,34	31,1	0,5	0,07	-	-	-
Trideceno	-	38,2	4,7	0,16	38,2	0,7	0,13	-	-	-	-	-	-
1-Tetradeceno	1393	42,2	0,7	0,18	42,2	0,7	0,43	33,8	0,5	0,17	-	-	-
Tetradeceno	-	42,8	0,7	0,09	42,7	0,8	0,11	-	-	-	-	-	-
HC Insaturado	-	43,2	0,7	0,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Pentadeceno	1494	46,4	0,7	0,18	46,4	0,8	0,43	36,4	0,5	0,25	-	-	-
HC Insaturado	-	47,0	0,7	0,13	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HC Insaturado	-	47,4	0,8	0,09	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hexadeceno	-	50,2	0,8	0,17	50,1	0,8	0,14	-	-	-	-	-	-
1-Hexadeceno	1593	50,4	0,8	0,25	50,4	0,8	0,42	38,8	0,6	0,24	38,8	1,4	0,36
Hexadeceno	-	50,9	0,8	0,11	50,8	0,8	0,13	-	-	-	-	-	-
Hexadeceno	-	51,4	0,8	0,12	51,4	0,8	0,10	-	-	-	-	-	-
8-Heptadeceno	1680	54,0	0,8	0,20	53,7	0,9	0,14	-	-	-	-	-	-
Heptadeceno	-	-	-	-	54,0	0,8	0,17	41,1	0,6	0,27	-	-	-
1-Heptadeceno	1692	54,2	0,8	0,12	54,2	0,8	0,44	-	-	-	-	-	-
Heptadeceno	-	54,6	0,8	0,07	54,6	0,9	0,24	-	-	-	-	-	-
Heptadeceno	-	-	-	-	55,1	0,9	0,11	-	-	-	-	-	-
1-Octadeceno	1793	-	-	-	57,8	0,9	0,35	-	-	-	-	-	-
1-Nonadeceno	1894	-	-	-	61,2	1,0	0,38	-	-	-	45,3	1,5	0,17
Eicoseno	-	-	-	-	65,3	1,0	0,10	-	-	-	-	-	-
1-Eicoseno	1996	-	-	-	-	-	-	47,3	0,8	0,59	47,3	1,6	0,41
1-Heneicoseno	2094	-	-	-	67,6	1,0	0,34	-	-	-	-	-	-
17-Pentatriaconteno	2195	-	-	-	70,6	1,1	0,27	-	-	-	-	-	-
1-Tricoseno	2294	73,4	1,1	0,09	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Tetracoseno	2395	-	-	-	76,1	1,2	0,23	-	-	-	-	-	-
Esqualeno	2757	-	-	-	-	-	-	59,9	1,9	1,10	-	-	-
Hidrocarbonetos insaturados (volume total)				3,38			5,48			2,70			0,94

Continuação da Tabela B1...

Hidrocarbonetos insaturados (número de compostos)		19			23			7			3		
Decano	1000	23,1	0,4	0,20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Undecano	1100	28,3	2,5	1,20	28,3	0,5	0,11	-	-	-	-	-	-
Dodecano	1200	33,3	3,4	0,43	33,3	0,6	0,19	-	-	-	-	-	-
Tridecano	1300	38,0	4,6	0,53	38,0	0,7	0,26	31,3	0,4	0,17	-	-	-
Tetradecano	1400	42,6	0,6	0,26	42,5	0,7	0,39	34,0	0,5	0,13	-	-	-
Pentadecano	1500	46,8	0,7	0,38	46,7	0,7	0,45	36,6	0,5	0,33	-	-	-
Hexadecano	1600	50,7	0,7	0,19	50,7	0,8	0,39	39,0	0,5	0,42	39,0	1,4	0,39
Heptadecano	1700	54,5	0,8	0,22	54,4	0,8	0,45	41,3	0,6	0,40	41,3	1,4	0,32
Octadecano	1800	-	-	-	58,0	0,9	0,38	43,4	0,6	0,35	43,4	1,4	0,28
Nonadecano	1900	61,4	0,9	0,08	-	-	-	-	-	-	45,5	1,5	0,16
Eicosano	2000	64,7	0,9	0,10	64,6	1,0	0,43	-	-	-	-	-	-
Heneicosano	2100	67,8	1,0	0,11	67,8	1,0	0,49	49,3	0,8	0,63	49,3	1,6	0,30
Docosano	2200	70,7	1,0	0,13	70,7	1,0	0,30	51,1	0,8	0,59	51,1	1,6	1,00
Tricosano	2300	73,6	1,0	0,14	73,6	1,1	0,36	52,8	0,8	1,12	52,8	1,7	1,16
Tetracosano	2400	76,3	1,1	0,11	76,2	1,2	0,16	54,4	0,9	0,80	54,4	1,7	2,31
Pentacosano	2500	-	-	-	-	-	-	56,0	0,9	0,98	56,0	1,8	3,46
Hexacosano	2600	-	-	-	-	-	-	57,6	1,0	1,78	57,6	1,9	2,17
Heptacosano	2700	-	-	-	-	-	-	59,2	1,2	0,89	59,2	2,0	1,16
Octacosano	2800	-	-	-	-	-	-	60,8	1,4	1,00	60,8	2,2	0,95
Nonacosano	2900	-	-	-	-	-	-	62,8	1,7	1,25	62,9	2,4	0,84
Triacontano	3000	-	-	-	-	-	-	65,1	2,0	1,15	65,2	2,7	0,50
Hentriacontano	3100	-	-	-	-	-	-	67,8	2,3	1,23	67,8	3,1	0,43
Dotriacontano	3200	-	-	-	-	-	-	70,9	2,8	1,05	71,1	3,5	0,51
Tetratriacontano	3400	-	-	-	-	-	-	74,8	3,2	1,12	74,9	4,1	0,64
Hidrocarbonetos lineares (volume total)		4,09			4,35			15,42			16,60		
Hidrocarbonetos lineares (número de compostos)		14			13			19			17		
Pirrol	760	-	-	-	11,3	2,4	0,63	-	-	-	-	-	-
Piridina, 2,4-dimetil	932	-	-	-	19,8	3,7	0,19	-	-	-	-	-	-
Piridina, 3-etil	964	-	-	-	21,3	1,1	0,18	-	-	-	-	-	-

Continuação da Tabela B1...

2-Acetilpirrol	1062	-	-	-	26,4	1,6	0,19	-	-	-	-	-	-
Pirazina, 3-etil, 2,5-dimetil	1088	-	-	-	27,6	1,2	0,20	-	-	-	-	-	-
Pirrol, diona, metil	-	-	-	-	27,9	2,4	0,20	-	-	-	-	-	-
Piridina, 2-isobutil, 4-metil	1154	-	-	-	31,0	1,1	0,35	-	-	-	-	-	-
Benzeno, propionitrila	1244	-	-	-	35,4	2,1	0,66	-	-	-	-	-	-
Indol	1300	-	-	-	38,0	2,2	1,60	-	-	-	-	-	-
Piridina, C4	-	-	-	-	40,6	2,4	0,13	-	-	-	-	-	-
1H-Indol, 1-metil	1374	-	-	-	41,4	2,2	0,17	-	-	-	-	-	-
1H-Indol, 1,3-dimetil	1383	-	-	-	41,5	1,9	0,42	-	-	-	-	-	-
1H-Indol, 5-metil	1392	-	-	-	42,3	2,2	1,09	-	-	-	-	-	-
1H-Indol, 3-metil	1401	-	-	-	42,6	2,2	0,46	-	-	-	-	-	-
Indol-1,3-diona, 2-metil	1425	-	-	-	43,9	2,3	0,10	-	-	-	-	-	-
Benzonitrila, C3	-	-	-	-	46,2	2,1	0,51	-	-	-	-	-	-
Benzonitrila, C3	-	-	-	-	46,4	2,2	0,61	-	-	-	-	-	-
Indol, C2	-	-	-	-	46,8	2,2	0,65	-	-	-	-	-	-
2-Naftalenamina	1562	-	-	-	49,0	2,5	0,23	-	-	-	-	-	-
Indol, C3	-	-	-	-	49,5	2,1	0,49	-	-	-	-	-	-
Indol, C1	-	-	-	-	53,9	3,0	0,20	-	-	-	-	-	-
Indol, C1	-	-	-	-	54,3	2,9	0,26	-	-	-	-	-	-
Quinilina, C2	-	-	-	-	57,3	2,8	0,08	-	-	-	-	-	-
Indolona, C2	-	-	-	-	57,8	2,9	0,36	-	-	-	-	-	-
Cafeína	1850	-	-	-	60,2	3,4	3,17	-	-	-	-	-	-
Hexadecanonitrila	-	-	-	-	61,5	1,4	0,50	-	-	-	-	-	-
Pirido, indol, C1	-	-	-	-	63,4	3,2	0,16	-	-	-	-	-	-
Pirido, indol, C1	-	-	-	-	64,4	3,2	0,39	-	-	-	-	-	-
Octadecanonitrila	2105	-	-	-	68,0	1,4	0,43	-	-	-	-	-	-
Hexadecanamida	2182	-	-	-	70,2	1,9	0,46	-	-	-	-	-	-
Eicosanonitrila	2312	-	-	-	74,0	1,5	0,47	-	-	-	-	-	-
Nonadecanamida	2375	-	-	-	75,4	2,0	0,15	-	-	-	-	-	-
9-Octadecenamida	2398	-	-	-	76,0	2,0	0,31	-	-	-	-	-	-

Nitrogenados (volume total)	0,00	15,98	0,00	0,00
Nitrogenados (número de compostos)	0	33	0	0
Total de compostos	184	186	118	92

APÊNDICE C: Difração de raio X dos carvões ativados estudados.

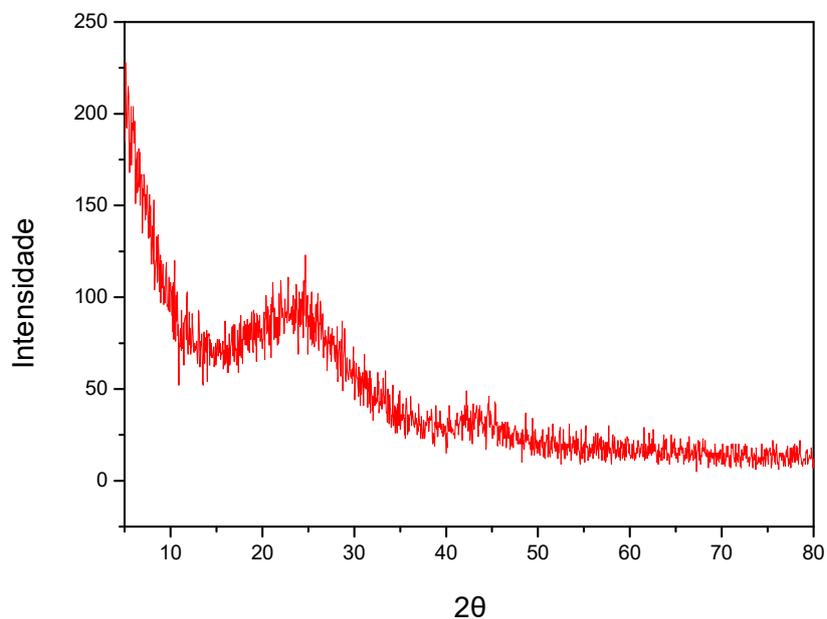


Figura C1: Difratoograma de raio-X do CA de fibra de coco verde (amostra CAFCV).

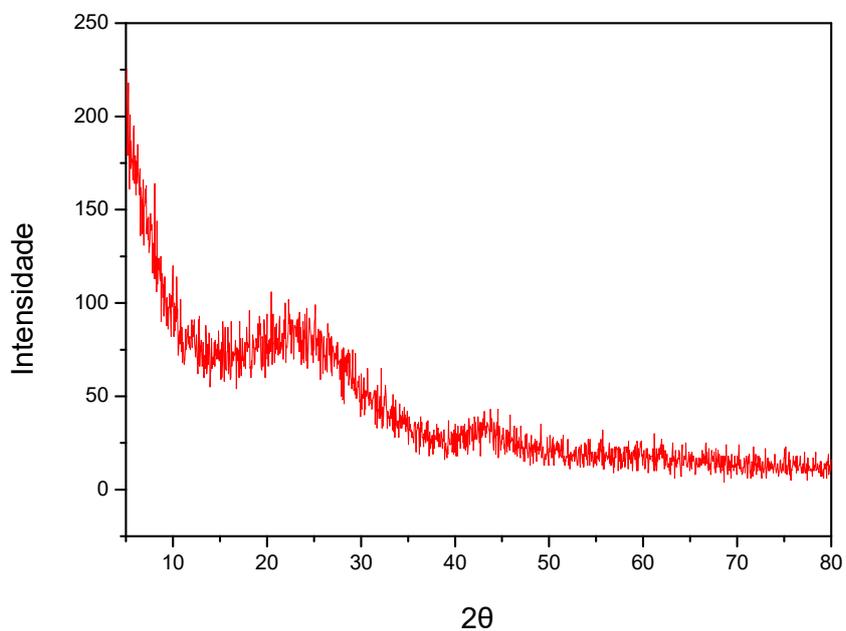


Figura C2: Difratoograma de raio-X do CA do resíduo da indústria do café (amostra CARIC).

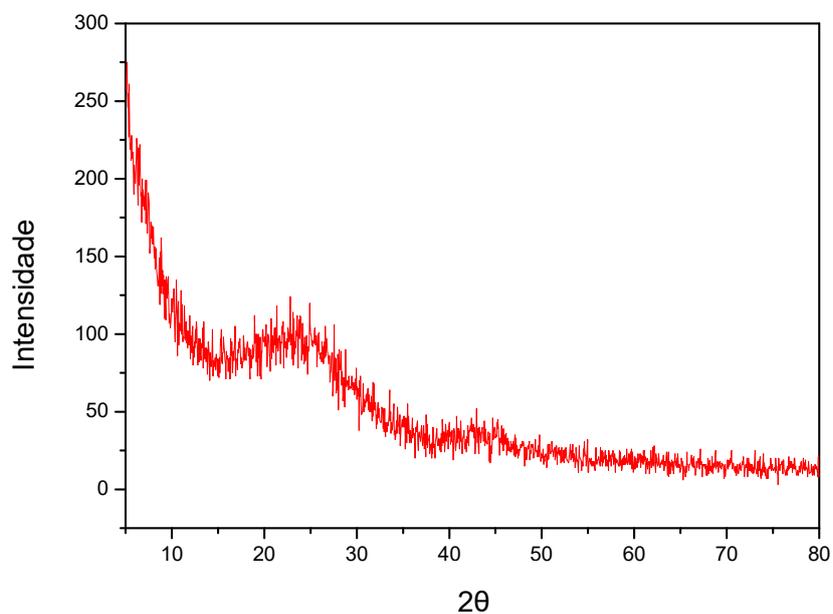


Figura C3: Difratograma de raio-X do CA da palha de cana-de-açúcar (amostra CAPC).

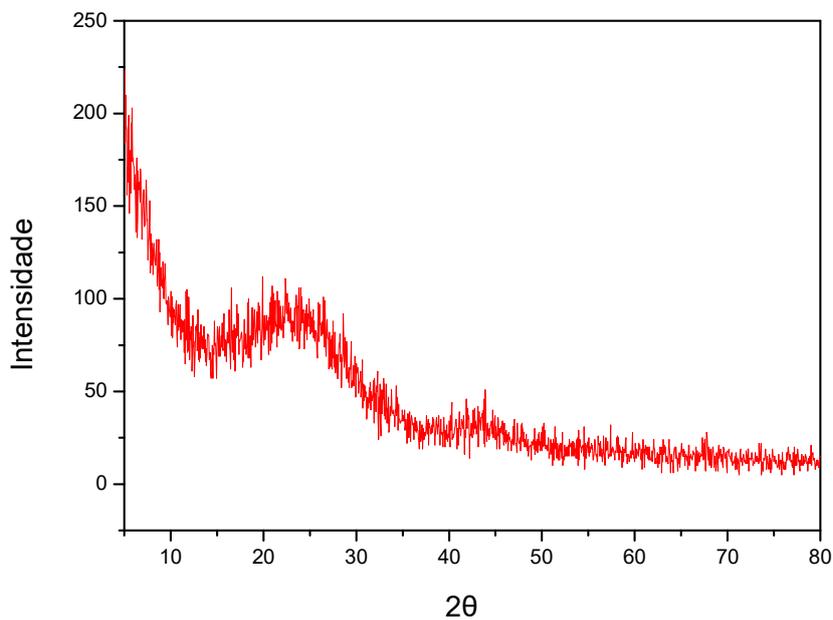


Figura C4: Difratograma de raio-X do CA de bagaço de cana-de-açúcar (amostra CABG).