

**UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
DIRETORIA DE PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP**

**USO DE [BMIM][HSO₄] NA SEPARAÇÃO DE
COMPOSTOS NITROGENADOS OBTIDOS A PARTIR DO
BIO-ÓLEO DA PIRÓLISE DOS RESÍDUOS INDUSTRIAIS
DA PRODUÇÃO DE CAFÉ SOLÚVEL**

MAURÍCIO CANIELAS KRAUSE

**ARACAJU, SE - BRASIL
FEVEREIRO DE 2019**

MAURÍCIO CANIELAS KRAUSE

**USO DE [BMIM][HSO₄] NA SEPARAÇÃO DE
COMPOSTOS NITROGENADOS OBTIDOS A PARTIR DO
BIO-ÓLEO DA PIRÓLISE DOS RESÍDUOS INDUSTRIAIS
DA PRODUÇÃO DE CAFÉ SOLÚVEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

Orientador: Dr Luiz Fernando Romanholo Ferreira

Orientador: Dr Ranyere Lucena de Souza

Co-orientadora: Dr^a Elina Bastos Caramão

ARACAJU, SE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2019

MAURÍCIO CANIELAS KRAUSE

**USO DE [BMIM][HSO₄] NA SEPARAÇÃO DE
COMPOSTOS NITROGENADOS OBTIDOS A PARTIR DO
BIO-ÓLEO DA PIRÓLISE DOS RESÍDUOS INDUSTRIAIS
DA PRODUÇÃO DE CAFÉ SOLÚVEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de processos da Universidade Tiradentes como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

Aprovada em: ___/___/___

Orientador: Dr Luiz Fernando Romanholo Ferreira

Orientador: Dr Ranyere Lucena de Souza

Co-orientadora: Dr^a Elina Bastos Caramão

Dr^a Cleide Mara Faria Soares

Dr Klebson Silva Santos

Dr Daniel Pereira da Silva

FICHA CATALOGRÁFICA

K91u

Krause, Maurício Canielas

Uso de [BMIM][HSO₄] na separação de compostos nitrogenados obtidos a partir do bio-óleo da pirólise dos resíduos industriais da produção de café solúvel / Maurício Canielas Krause; orientação [de] Prof. Dr. Luiz Fernando Romanholo Ferreira, Prof. Dr. Ranyere Lucena de Souza, Prof.^a Dr.^a Elina Bastos Caramão – Aracaju: UNIT, 2019.

90 f. il ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) -
Universidade Tiradentes, 2019
Inclui bibliografia.

1. Borra de café. 2. Bio-óleo. 3. Composto nitrogenados 4. Líquidos iônicos 5. Pirólise 6. Hidrogeno sulfato de 1-butil-3-metilimidazolio. 7. Extrato líquido-líquido I. Krause, Maurício Canielas II. Ferreira, Luiz Fernando Romanholo. (orient.). III. Souza, Ranyere Lucena de (orient.) IV. Caramão, Elina Bastos (orient.). V. Universidade Tiradentes. VI. Título.

CDU: 606: 628. 4

AGRADECIMENTOS

Um trabalho de suma importância somente é finalizado com a ajuda de muitos parceiros e amigos. Este espaço singelo de agradecimentos se torna pequeno perante a grandeza de gratidão que possuo pelas pessoas que me ajudaram nesta caminhada.

Primeiro de tudo, gostaria de agradecer à Deus por me guiar, iluminar e me dar tranquilidade para seguir em frente com os meus objetivos e não desanimar com as dificuldades.

Agradeço ao meu irmão e aos meus pais por serem modelo de coragem, pelo seu apoio incondicional, incentivo, amizade, paciência e total ajuda na superação dos obstáculos que ao longo desta caminhada foram surgindo.

Agradeço à minha namorada, Natália, com quem eu sei que passarei por muitos momentos de felicidade como este, por entender as minhas faltas e momentos de reclusão, me motivar, aconselhar e ouvir durante os momentos difíceis desta etapa.

À minha orientadora e principal mentora deste trabalho, Dra. Elina Bastos Caramão, pelas oportunidades que me foram dadas, pela orientação e acima de tudo pela confiança.

Aos meus orientadores, Dr. Luiz Fernando Romanholo Ferreira e Dr. Ranyere Lucena de Souza, pela orientação e, principalmente no final desta caminhada, pela ajuda e os conselhos oferecidos.

Aos meus colegas de Mestrado e de laboratório, em especial a Adriana e o Rafael, cujo apoio e amizade estiveram presentes em todos os momentos.

À Universidade Tiradentes e ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa pela contribuição à minha formação e por fornecer suporte para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores membros da banca de avaliação deste trabalho por aceitarem o convite e contribuírem com suas sugestões.

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

RESUMO

O reaproveitamento de resíduos, em especial a biomassa vegetal, corresponde a uma fonte de energia abundante e de baixo custo, que já representa cerca de 14% da produção mundial de energia. Neste contexto, a borra de café industrial tem se apresentado com grande potencial, em virtude de ser um resíduo da indústria cafeeira produzido em grande escala, principalmente no Brasil. A pirólise é uma das principais alternativas para agregar valor a este resíduo, gerando o bio-óleo, rico em compostos orgânicos. O bio-óleo oriundo da pirólise da borra de café apresenta um alto teor de compostos nitrogenados, os quais são indesejados para fins energéticos, mas ao mesmo tempo apresentam grande valor para indústria farmacêutica e agroquímica. A desnitração extrativa utilizando líquidos iônicos têm se mostrado uma técnica bastante eficiente para remoção destes compostos a partir de combustíveis. Este trabalho tem como objetivo investigar o potencial uso do Hidrogeno sulfato de 1-butyl-3-metilimidazólio ([BMIM][HSO₄]) na extração de compostos nitrogenados presentes no bio-óleo proveniente da pirólise do resíduo industrial da produção de café solúvel. A borra de café foi submetida ao processo de pirólise, o qual obteve um rendimento de 30% de líquidos, sendo 6% de fração orgânica (bio-óleo). O bio-óleo, analisado por GC/qMS, indicou uma presença elevada de compostos ácidos, oxigenados e nitrogenados. A melhor condição para a extração, utilizando [BMIM][HSO₄], dos compostos indol, carbazol e acridina a partir de um modelo de combustível foi de 45 °C, razão mássica de 1:1 e 30 min, com eficiência de extração de 88,79%, 77,59% e 98,36%, respectivamente. Estas condições experimentais foram aplicadas a amostra real de bio-óleo e apresentaram uma redução de cerca de 7% no teor de nitrogenados, remoção total dos compostos ácidos e um aumento de cerca de 35% nos hidrocarbonetos, mostrando que este líquido iônico apresenta potencial para remoção de compostos nitrogenados e promovendo o uso do bio-óleo como biocombustível.

Palavras chave: Borra de café; bio-óleo; compostos nitrogenados; líquidos iônicos; pirólise; hidrogeno sulfato de 1-butyl-3-metilimidazolio; extração líquido-líquido.

ABSTRACT

Waste reuse, mainly from lignocellulosic biomass, is an abundant and low-cost energy source, which already accounts for about 14% of the world's energy production. In this context, industrial spent coffee grounds have shown great potential, because it is a residue of the coffee industry, produced on a large scale, mainly in Brazil. Pyrolysis is one of the main alternatives to add value to this residue, generating the bio-oil, rich in organic compounds. The bio-oil from the pyrolysis of spent coffee grounds presents a high content of N-compounds, which are undesired to energetic purposes, but at the same time, present great importance for the pharmaceutical and agrochemical industry. The extractive denitrogenation using ionic liquids has proved to be a very efficient technique for the removal of these compounds in fuels. The objective of this work is to investigate the potential use of hydrogen sulfate 1-butyl-3-methylimidazolium ([BMIM][HSO₄]) in the extraction of N-compounds from the bio-oil produced by pyrolysis of the industrial residue of soluble coffee production (spent coffee grounds). The spent coffee grounds were submitted to the pyrolysis process, which obtained a liquid yield of 30%, being 6% of organic fraction (bio-oil). The bio-oil, analyzed by GC / qMS, indicated a high presence of acid, oxygenated and nitrogenous compounds. The best condition for the extraction, using [BMIM][HSO₄], of the indole, carbazole and acridine compounds from a fuel model was 45 °C, mass ratio of 1:1 and 30 min, with extraction efficiency 88.79%, 77.59% and 98.36%, respectively. These experimental conditions were applied to the actual bio-oil sample and showed a reduction of about 7% in the nitrogen content, total removal of the acidic compounds and an increase of about 35% in the hydrocarbons, showing that this ionic liquid presents potential for removal of nitrogen compounds and promoting the use of bio-oil as biofuel.

Keywords: Spent coffee grounds; bio-oil; N-compounds; ionic liquids; pyrolysis; hydrogen sulfate 1-butyl-3-methylimidazolium; liquid-liquid extraction.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vi
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	3
1.1.1 Objetivo geral	3
1.1.2 Objetivos específicos	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Biomassa	5
2.2 A borra de café como fonte de biomassa.....	8
2.3 Pirólise	10
2.4 Bio-óleo.....	11
2.5 Separação de compostos nitrogenados do bio-óleo	12
2.5.1 Líquidos iônicos	14
2.6 Métodos de caracterização da biomassa e do bio-óleo	22
2.6.1 Análise Termogravimétrica.....	22
2.6.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier.....	23
2.6.3 Análise Cromatográfica: Cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas (GC/qMS)	25
2.6.3.1 Identificação dos compostos por índice de retenção	26
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	26
3.1 Materiais e reagentes.....	26
3.2 Obtenção, pré-tratamento e caracterização das amostras brutas.....	27
3.2.1 Moagem e secagem das amostras	27
3.2.2 Extração do óleo vegetal.....	28
3.2.3 Espectroscopia no Infravermelho.....	28
3.2.4 Análise Termogravimétrica.....	28
3.3 Pirólise	29
3.3.1 Equipamento	29
3.3.2 Procedimento experimental.....	30

3.3.3	Rendimento em massa	30
3.3.4	Extração da fase aquosa.....	31
3.4	Separação dos compostos nitrogenados	31
3.4.1	Extração líquido-líquido.....	31
3.4.1.1	Equipamento	31
3.4.1.2	Preparo do modelo de combustível nitrogenado	32
3.4.1.3	Procedimento experimental.....	32
3.4.1.4	Cálculo da eficiência extrativa e análise estatística dos dados	33
3.4.1.5	Aplicação na amostra real de bio-óleo	34
3.5	Análise cromatográfica: GC/qMS	34
3.5.1	Validação do método de quantificação dos nitrogenados	35
3.5.1.1	Preparo das soluções padrão	35
3.5.1.2	Linearidade e curva de calibração	35
3.5.1.3	Precisão	36
3.5.1.4	Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ).....	36
3.5.2	Tratamento dos dados cromatográficos	36
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1	Extração do óleo vegetal da borra de café industrial	37
4.1.1	Caracterização do resíduo sólido da extração em soxhlet	38
4.2	Pirólise	40
4.2.1	Perfil cromatográfico do bio-óleo: GC/qMS	41
4.3	Extração dos nitrogenados.....	46
4.3.1	Análise Cromatográfica do modelo e das extrações	46
4.3.1.1	Parâmetros de Mérito: Linearidade, Curva de Calibração, Precisão, Limites de Detecção (LOD) e Quantificação (LOQ) Instrumentais.....	46
4.3.1.2	Quantificação dos compostos nitrogenados no modelo e após as extrações	47
4.3.2	Análise estatística dos resultados de extração	47
4.3.2.1	Remoção do indol	48
4.3.2.2	Remoção do carbazol	51
4.3.2.3	Remoção da acridina	53
4.3.2.4	Avaliação do processo completo.....	53
4.3.3	Aplicação da condição otimizada na amostra real de bio-óleo.....	53
5.	CONCLUSÕES	57
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	58
7.	PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	58

REFERÊNCIAS	60
ANEXO A – TABELA DOS COMPOSTOS IDENTIFICADOS NO BIO-ÓLEO..	71
ANEXO B – CURVAS DE CALIBRAÇÃO E CROMATOGRAMA MODO SIM .	75

LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Fig. 1	Fórmulas estruturais dos constituintes das biomassas lignocelulósicas: (a) celulose, (b) hemicelulose e (c) lignina. 6
Fig. 2	Principais cátions e ânions utilizados nos líquidos iônicos 15
Fig. 3	Número de artigos publicados por ano relacionados aos líquidos iônicos e também ao uso deles para extração. 16
Fig. 4	Comparação por classe química dos estudos presentes na literatura que utilizam os líquidos iônicos para a extração de compostos de valor agregado de uma biomassa. 17
Fig. 5	Gráfico de TGA e DTG da borra de café. 23
Fig. 6	Resultado do FTIR da biomassa de borra de café e os seus produtos da pirólise. 24
Fig. 7	Amostra de borra de café industrial. 27
Fig. 8	Fotografia do sistema completo de pirólise (A) e ilustração do reator (B). 30
Fig. 9	Sistema completo da extração líquido-líquido (LLE) composto por banho termostático, agitador + placa aquecedora e frasco de vidro encamisado. 33
Fig. 10	Termograma do resíduo sólido da extração por soxhlet. 38
Fig. 11	Espectro do infravermelho (FTIR) do resíduo sólido da extração por soxhlet. 40
Fig. 12	Cromatograma total de íons (GC/qMS modo SCAN) da amostra de bio-óleo da borra de café. Identificação dos picos na Tabela S1 do anexo. Condições cromatográficas descritas na parte experimental. 42
Fig. 13	Distribuição das classes de compostos identificados no bio-óleo usando a área% e o número de picos. 43
Fig. 14	Compostos majoritários identificados no bio-óleo (área % > 1 %). 44
Fig. 15	Gráfico de Pareto da estimativa dos efeitos das variáveis para a remoção do indol. 49
Fig. 16	Superfícies de resposta e curvas de contorno, respectivamente, para as variáveis do processo: (a) e (b) LI x temperatura; (c) e (d) tempo x temperatura; (e) e (f) tempo x LI. 50
Fig. 17	Gráfico de pareto para a estimativa de efeito das variáveis estudadas para remoção do carbazol. 52
Fig. 18	Superfícies de resposta e curvas de contorno, respectivamente, para a eficiência de remoção do carbazol: (a) e (b) LI x temperatura; (c) e (d) tempo x temperatura. 52
Fig. 19	(a) Sistema no momento da retirada da Fração 1 e no (b) momento da retirada da fração 2. 54
Fig. 20	Distribuição em área % dos compostos nitrogenados encontrados no bio-óleo pós tratamento e na fração 2 pós LLE. 54
Fig. 21	Fórmulas estruturais dos compostos nitrogenados apresentados na Figura 20 e na Tabela 12. 55
Fig. 22	Distribuição das classes químicas no bio-óleo e no extrato. (A) número de compostos e (B) composição percentual (área (%)) 56
Fig. B.1	Curva de calibração para o indol. 75
Fig. B.2	Curva de calibração para a acridina. 75
Fig. B.3	Curva de calibração para o carbazol. 76
Fig. B.4	Cromatograma de íons selecionados ilustrando a separação do indol, acridina e carbazol presentes na amostra a 700 ppm da curva analítica. 76

LISTA DE TABELAS

		Pag.
Tab. 1	Valor comercial dos padrões analíticos dos compostos nitrogenados de interesse (Sigma-Aldrich, 2019).	13
Tab. 2	Líquidos iônicos utilizados na separação de compostos nitrogenados e suas respectivas nomenclaturas.	19
Tab. 3	Líquidos iônicos e nitrogenados extraídos de combustíveis em alguns estudos presentes na literatura.	20
Tab. 4	Valores utilizados no DCCR para as três variáveis.	33
Tab. 5	Resumo dos ensaios a serem realizados.	33
Tab. 6	Rendimentos dos processos de pirólise da borra de café.	40
Tab. 7	Parâmetros da curva analítica.	46
Tab. 8	Quantificação e eficiência de remoção do indol, carbazol e acridina presentes no modelo de combustível nitrogenado.	47
Tab. 9	ANOVA dos resultados de eficiência de remoção do indol.	48
Tab. 10	ANOVA dos resultados de eficiência de remoção do carbazol.	51
Tab. 11	Resumo das EE obtidas para o indol, carbazol e acridina nas condições de 45 °C, 1:1 de razão (p/p) de modelo e [BMIM][HSO ₄] e 30 minutos de extração.	53
Tab. 12	Identificação dos compostos apresentados na Figura 20.	55
Tab. A.1	Compostos identificados no bio-óleo (GC/qMS) de acordo com a Figura 12.	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- [BMIM][HSO₄]**: Hidrogeno sulfato de 1-butil-3-metilimidazólio
- 1D-GC**: Cromatografia Gasosa Monodimensional (do inglês, *One-Dimensional Gas Chromatography*)
- AAC**: Associação dos Químicos Analíticos (do inglês, *Association of Analytical Chemists*)
- ANOVA**: Análise de variância.
- BTU**: Unidade Térmica Britânica (do inglês, *British Thermal Unit*)
- CEPEA**: Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada.
- CV**: Coeficiente de Variação.
- DBO**: Demanda Bioquímica de Oxigênio.
- DCCR**: Delineamento composto central rotacional.
- EIA**: Administração de Informação de Energia (do inglês, *Energy Information Administration*)
- EE**: Eficiência Extrativa
- FA**: Fração aquosa do bio-óleo
- FO**: Fração orgânica do bio-óleo
- FTIR**: Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)
- GC**: Cromatografia em fase Gasosa (do inglês, *Gas Chromatography*)
- ICO**: Organização Internacional do Café (do inglês, *International Coffee Organization*)
- LI**: Líquido Iônico.
- LOD**: Limite de detecção.
- LOQ**: Limite de quantificação.
- LTPRI**: Índice de Retenção por Programação Linear de Temperatura (do inglês *Linear Temperature Programmed Retention Index*)
- MAPA**: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.
- MOFs**: Estruturas Metal-Orgânicas (do inglês, *Metal-Organic Frameworks*)
- MS**: Espectrometria de Massas (do inglês, *Mass Spectrometry*)
- NIST**: Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (do inglês *National Institute of Standards and Technology*)

PCA: Análise de Componentes Principais (do inglês, *Principal Component Analysis*)

PIB: Produto Interno Bruto

qMS: Espectrometria de Massas com analisador Quadrupolar (do inglês *Quadrupole Mass Spectrometry*)

RSD: Desvio padrão relativo (do inglês, *Relative Standard Deviation*).

TGA: Análise Termogravimétrica (do inglês, *Thermal Gravimetric Analysis*)

TOF: Detector de Tempo de Voo (do inglês *Time of Flight detector*)

VOCs: Compostos Orgânicos Voláteis (do inglês *Volatile Organic Compounds*)

1. INTRODUÇÃO

O aumento da demanda energética, em razão do consumismo acelerado das gerações atuais, e a dependência abusiva nos combustíveis fósseis levam a comunidade científica a buscar fontes sustentáveis de energia. Além disso, o petróleo é há muitos anos a principal fonte de insumos para a indústria química. Sua substituição por fontes alternativas tem sido objeto de investigação científica. Essa preocupação se deve aos impactos ambientais gerados pela emissão de gases poluentes, como também as flutuações dos preços dos combustíveis fósseis (LIU *et al.*, 2017). Nesse contexto, as políticas de incentivo à produção de biocombustíveis têm conquistado cada vez mais força. Dentre as fontes renováveis, a biomassa tem mostrado um grande potencial, não somente na conversão de energia, como também na geração de insumos para indústria química (YANG *et al.*, 2014).

Segundo Shen *et al.* (2015), a biomassa é uma fonte de energia abundante e de baixo custo, visto que boa parte dela provém de resíduos agrícolas, industriais e florestais. Desta forma, além de agregar valor a estes resíduos, o uso da biomassa lignocelulósica tem grande importância no quesito ambiental, pois proporciona um destino ecologicamente correto a estes resíduos, que são produzidos em enormes quantidades e descartados de forma inadequada. Esta importância ganha maiores proporções em países como o Brasil, que tem boa parte do seu PIB resultante do agronegócio (CEPEA, 2019; MAPA, 2019).

Dentre os produtos do agronegócio brasileiro, destaca-se o café, considerado a segunda maior “*commodity*” comercializada mundialmente, ficando atrás apenas do petróleo. O país é considerado o maior produtor de café do mundo, movimentando cerca de 5 milhões de trabalhadores para o seu cultivo e colheita (HUGHES *et al.*, 2014). Durante o processamento industrial de grãos de café para a produção de café solúvel, cerca de 80% do peso do mesmo é descartado como resíduo, chamado de borra de café (CHOI *et al.*, 2017). Segundo Primaz (2014), a borra é um resíduo lignocelulósico rico em nitrogênio (principalmente pela presença da cafeína), com uma granulometria e pH favoráveis ao desenvolvimento de alguns processos de degradação térmica, como a pirólise.

De acordo com Roy e Dias (2017), a pirólise é o processo termoquímico mais aplicado na conversão de uma biomassa em produtos de valor agregado, tais como o bio-óleo. Desta forma, sua aplicação na biomassa proveniente da borra de café industrial se torna uma alternativa interessante para química verde.

O bio-óleo é um líquido de coloração escura, odor característico e é considerado quimicamente uma mistura complexa de vários compostos orgânicos. Alguns pesquisadores identificaram uma grande presença de compostos nitrogenados no bio-óleo proveniente da pirólise da borra de café (BOK *et al.*, 2012; CATALUA *et al.*, 2013; VARDON *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2014b; NGO *et al.*, 2015; FISCHER *et al.*, 2015; KELKAR *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2016). Visando uma aplicação como combustível, a presença dos nitrogenados na composição do bio-óleo é indesejada, uma vez que a combustão destes compostos lança gases poluentes na atmosfera (FONTANIVE *et al.*, 2016). Por outro lado, os compostos nitrogenados têm grande importância na indústria farmacêutica e agroquímica (DA SILVA *et al.*, 2014; FENG *et al.*, 2015; DEY *et al.*, 2016; PAN *et al.*, 2017; HUANG *et al.*, 2017; LIAO *et al.*, 2017; JI *et al.*, 2018). Sendo assim, a separação destes compostos presentes no bio-óleo se faz de extrema importância.

Neste contexto, a desnitração extrativa tem se mostrado uma técnica bastante eficiente para remoção destes compostos devido aos baixos custos operacionais e energéticos quando comparada com outras técnicas (HIZZADIN *et al.*, 2014). Com relação aos agentes extratores, alguns solventes orgânicos, como metanol e etanol, apresentam uma eficiência satisfatória na remoção dos nitrogenados, contudo, a utilização dos mesmos em escala industrial não é recomendada em consequência das suas altas taxas de volatilidade e por emitirem gases nocivos ao ambiente (HIZZADIN *et al.*, 2015). Diante disto, a utilização de “solventes verdes” é imprescindível.

Os líquidos iônicos (LIs) são uma alternativa “limpa” ao uso de solventes orgânicos por apresentarem baixa pressão de vapor e a facilidade de serem recicláveis. Eles são formados por cátions orgânicos de grande peso molecular e ânions de diferentes tamanhos, podendo ser orgânicos ou inorgânicos (ABDELHAMID, 2016). Em virtude da grande disponibilidade de combinações entre cátions e ânions, estes líquidos têm uma vasta aplicabilidade como

solventes em processos extrativos, uma vez que podem ser manipulados de acordo com o tipo de composto desejado (DA SILVA, 2014). No caso da extração de nitrogenados de combustíveis, o hidrogeno sulfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM][HSO₄]) é um LI de destaque por apresentar boa eficiência extrativa tanto dos nitrogenados básicos, quanto dos nitrogenados neutros (ZHANG *et al.*, 2017). Apesar das vantagens citadas, ainda há uma carência de estudos visando à aplicação dos LIs na remoção de compostos nitrogenados do bio-óleo.

Diante do exposto, o presente trabalho visou extrair os compostos nitrogenados a partir do bio-óleo produzido pela pirólise da borra industrial de café com a subsequente separação dos compostos nitrogenados por intermédio da extração líquido-líquido utilizando o [BMIM][HSO₄] como solvente extrator.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Investigar o potencial uso do hidrogeno sulfato de 1-butil-3-metilimidazólio na separação de compostos nitrogenados presentes no bio-óleo proveniente da pirólise de resíduo industrial da produção de café solúvel visando à utilização do bio-óleo como combustível e como fonte de matéria prima na indústria farmacêutica e agroquímica.

1.1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar a biomassa lignocelulósica residual proveniente da produção industrial de café solúvel;
- Realizar a pirólise da biomassa em reator de leito fixo visando a obtenção de bio-óleo;
- Caracterizar inicialmente o bio-óleo através do rendimento em massa e análise por GC/qMS;
- Desenvolver e otimizar um procedimento de separação de compostos nitrogenados utilizando um modelo de combustível nitrogenado através do uso do [BMIM][HSO₄] como solvente extrator;

- Caracterizar quantitativamente a remoção dos compostos nitrogenados usando um modelo de combustível por GC/qMS;
- Avaliar estatisticamente as melhores condições do processo extrativo e aplicá-las a amostra real de bio-óleo;

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biomassa

A US-EIA (agência de informação e administração de energia dos Estados Unidos, do inglês, *Energy Information Administration*) (EIA, 2019) estima que a demanda mundial de energia elétrica aumentará cerca de 28% entre os anos de 2015 e 2040, atingindo o valor de 736 quadrilhões de unidades térmicas britânicas (BTU, do inglês *British Thermal Unit*). A maior parte (cerca de 80%) desta demanda é suprida pelos combustíveis fósseis. Entretanto, esta expressiva dependência de um combustível não renovável e responsável diretamente pelo efeito estufa, tem gerado uma busca por fontes alternativas de energia (LI *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2014b; YANG *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2017).

As energias renováveis são a forma de energia que mais cresceu nos últimos anos. Seguindo esta tendência, nos últimos anos o Brasil sempre esteve entre os dez maiores investidores do mundo, atingindo um investimento de cerca de 7 bilhões de dólares em 2016. Outros dois países em desenvolvimento também se destacam, China e Índia, que junto com o Brasil formam o grupo dos “três grandes”. A China é o país que mais investe em energias renováveis, e no ano de 2016 aplicou cerca de 80 bilhões de dólares no setor (FRANKFURT SCHOOL-UNEP, 2019).

Dentre as formas de energia renovável, o interesse na biomassa para produção de biocombustíveis já representa cerca de 14% da produção mundial de energia (WANG *et al.*, 2015; MAMAEVA *et al.*, 2017). Este interesse é justificado principalmente por ser uma energia limpa e pela presença abundante de biomassa no planeta (SHEN *et al.*, 2015).

A biomassa é considerada qualquer matéria orgânica não fossilizada e biodegradável de origem animal, vegetal ou de microrganismos com potencial uso na geração de energia (SHEN *et al.*, 2015). Ela é composta principalmente por carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e em menores proporções de matéria inorgânica e enxofre. Nas suas fontes incluem-se diversos tipos de materiais naturais e derivados, tais como resíduos agrícolas, industriais e florestais, como também plantas aquáticas e algas (ANCACOUCE, 2016; CAI *et al.*, 2017).

É importante citar que os resíduos agrícolas são considerados subprodutos, sendo assim o uso dos mesmos não compete com a produção de alimentos e pode ser uma alternativa lucrativa para os trabalhadores de regiões rurais, melhorando a economia e reduzindo a pobreza nos países em desenvolvimento (BISPO *et al.*, 2016; BILGILI *et al.*, 2017). Além disso, a conversão dos resíduos de biomassa mostra-se interessante no sentido de encontrar um destino para os resíduos urbanos e industriais, que são frequentemente descartados de forma inadequada, causando efeitos adversos ao meio ambiente (MATA *et al.*, 2018).

Além de minimizar o lançamento dos gases do efeito estufa no processo de descarte de resíduos, a biomassa é considerada um combustível limpo porque a quantidade de CO₂ absorvida durante o processo de fotossíntese é equivalente ao que é emitido durante o processo de combustão (HOU *et al.*, 2017; CHOI *et al.*, 2017).

A biomassa lignocelulósica é composta majoritariamente por três biopolímeros: celulose, hemicelulose e lignina (YANG *et al.*, 2014b). As fórmulas estruturais dos três são apresentadas na Figura 1.

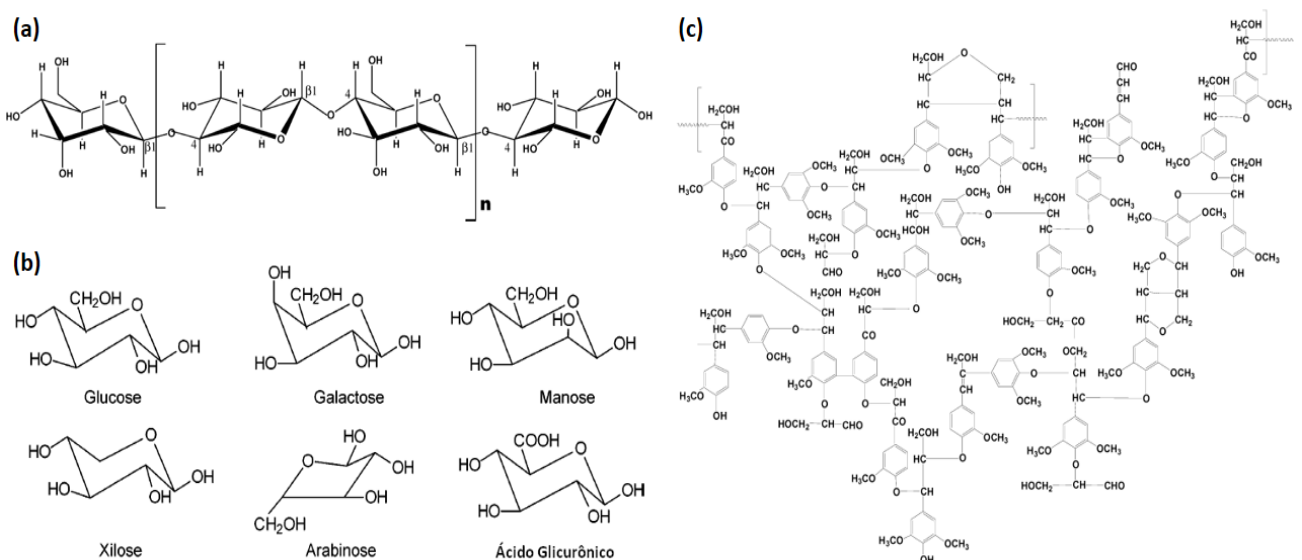


Figura 1: Fórmulas estruturais dos constituintes das biomassa lignocelulósicas: (a) celulose, (b) hemicelulose e (c) lignina (adaptada de Mohan *et al.*, 2006).

A celulose é considerada o biopolímero mais abundante no planeta, correspondendo a cerca de 40-80% do peso seco das plantas e a sua decomposição acontece em temperaturas entre 240-350°C, produzindo anidro

celulose e levoglucosano (MAMAEVA *et al.*, 2015). Ela é um polissacarídeo que consiste em uma cadeia linear de D-glicose que realiza ligações β (1-4) glicosídicas entre si, com estrutura parcialmente cristalina (CALIARI *et al.*, 2017). As ligações de Van der Waals e ligações de Hidrogênio são as responsáveis por unir as fibrilas, formando assim as fibras de celulose. Estas fibras possuem alta resistência e são insolúveis em água e na maioria dos solventes orgânicos (JUNG *et al.*, 2015). Além disso, estas fibras celulósicas são recobertas pela hemicelulose e lignina.

A hemicelulose, diferentemente da celulose, consiste em ramificações de monossacarídeos laterais com estruturas menores, como as pentoses (β -D-xilose, α -L-arabinose), hexoses (β -D-manose, β -D-glicose, α -D-galactose) e/ou ácidos urônicos (ácidos α -D-glicurônico, α -D-4-O-metilgalacturônico e α -D-galacturônico) (JUNG *et al.*, 2015). Este biopolímero corresponde a cerca de 15-30% do peso seco das plantas e a sua decomposição ocorre entre 200-260 °C, produzindo uma fração maior de voláteis e menor de sólidos e líquidos, quando comparado com a celulose (MAMAEVA *et al.*, 2015).

Enquanto a lignina (10-25% do peso seco das plantas) é um polímero aromático que se decompõem na faixa de temperatura entre 280°C a 500°C produzindo fenóis e uma elevada fração sólido carbonoso, se comparado à celulose (MAMAEVA *et al.*, 2015). Por este motivo ela é considerada uma fonte promissora de produtos químicos finos aromáticos (MAMAEVA *et al.*, 2015b). A formação da lignina se dá através da polimerização de três monolignóis: álcoois coniferílico, sinapílico e *p*-coumarílico, os quais dão origem às unidades estruturais constituídas principalmente por siringil, guaiacil e *p*-hidroxifenol (KELLOCK *et al.*, 2017). Tal composição proporciona propriedades hidrofóbicas, rigidez estrutural e resistência microbiana a parede celular das plantas (SAINI *et al.*, 2016).

O entendimento da estrutura da biomassa é de fundamental importância a fim de se maximizar a obtenção de energia a partir da mesma. A concentração de celulose, hemicelulose e lignina está diretamente ligada ao tipo de biomassa, ao tipo do tecido, à idade da planta e às condições de crescimento (GARCIA-MARAVÉ *et al.*, 2013; EICHLER, 2015).

2.2 A borra de café como fonte de biomassa

O café é considerado o produto agrícola mais importante do mundo devido à sua expressiva procura no mercado, ficando atrás apenas do petróleo. De acordo com a Organização Internacional do Café (ICO, do inglês *International Coffee Organization*) (ICO, 2019), cerca de 150 milhões de sacas de café são produzidas anualmente no mundo, correspondendo a mais de 9 milhões de toneladas de grãos de café por ano. Embora mais de 100 espécies de café já tenham sido identificadas (CAGLIANI *et al.*, 2013), apenas duas delas apresentam destaque no cultivo para fins comerciais: a *Coffea Arabica*, comercialmente chamada de Arabica, e a *Coffea Canephora*, comercialmente chamada de Robusta, representando cerca de 63% e 37%, respectivamente, da produção mundial no ano de 2018 (ICO, 2018).

A *Coffea Arabica* é cultivada nas encostas de montanhas e altitudes entre 600 e 800 metros acima do nível do mar, o que resulta em um maior custo na sua produção. Já a *Coffea Canephora* pode ser cultivada em planícies úmidas e apresenta uma maior resistência a ferrugem das folhas, quando comparada com a *Arabica*, permitindo assim um processo mais simples de produção e, conseqüentemente, um custo mais baixo no mercado (COLZI *et al.*, 2017). Apesar disso, a *Arabica* é a espécie de café mais apreciada mundialmente, principalmente pelo seu baixo teor de cafeína e aroma frutado, diferentemente da *Robusta* que apresenta aroma e sabor mais fortes. As duas espécies também são utilizadas em misturas, conhecidas como *blends*) onde a primeira favorece o aroma do café, e a segunda é utilizada para aumentar o corpo e a espuma das bebidas, como exemplo no café expresso (CAGLIANI *et al.*, 2013).

Estima-se que cerca de 4 bilhões de xícaras de café são consumidas diariamente no mundo (MOUSTAFA *et al.*, 2017). Boa parte deste consumo é oriundo de países desenvolvidos, enquanto 90% da produção do café é realizada em países em desenvolvimento. Por exemplo, o Brasil, maior produtor de café mundial, no ano de 2017 teve números equivalentes a 45% da produção total de café no mundo (ICO, 2018). Para isso, mais de 5 milhões de pessoas são envolvidas no processo de cultivo e colheita da planta (HUGHES *et al.*, 2014). Apesar da importância econômica da indústria cafeeira no Brasil, o destino dos

resíduos do café ainda representa uma grande preocupação por parte dos ambientalistas.

Durante o plantio, utilização e processamento do café, diversos resíduos são produzidos e, normalmente, descartados no meio ambiente. Um dos resíduos é a borra proveniente tanto da produção do café solúvel (industrial) como da produção doméstica da bebida café.

No processo produtivo do café solúvel, apenas 20% do peso do grão de café é utilizado, e o restante é descartado como borra de café industrial (CHOI *et al.*, 2017). Este resíduo pode gerar impactos ambientais devido à sua grande demanda bioquímica de oxigênio (DBO) causada pelos compostos orgânicos tóxicos, como a cafeína, tanino e os polifenóis. Atualmente a borra é utilizada para compostagem, fertilizante, produção de carvão ativado e de biochar (VARDON *et al.*, 2013; CRUZ *et al.*, 2015; KELKAR *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2016; CAETANO *et al.*, 2017).

Entretanto, nos últimos anos diversos estudos indicam a borra de café como uma promissora biomassa para fins industriais ou energéticos, devido à sua composição lignocelulósica, cheiro agradável e o alto poder calorífico em relação as outras biomassas (HUGHES *et al.*, 2014; FISCHER *et al.*, 2015; MOUSTAFA *et al.*, 2016; CHEN *et al.*, 2016; CHO *et al.*, 2017; HOU *et al.*, 2017). Até o momento quatro tipos de produtos com aplicação na área de biocombustíveis têm sido descritos na literatura como obtidos através do uso desta biomassa: biodiesel, bio-óleo, bio-etanol e pellets combustíveis.

Alguns estudos indicaram a borra de café para o uso como pellet combustível, no entanto o seu uso foi limitado devido à excessiva geração de materiais particulados e gases nocivos, superior aos índices dos tradicionais pellets de madeira. Também existem estudos (VARDON *et al.*, 2013; CAETANO *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2017) objetivando a produção de biodiesel através da transesterificação do óleo contido na borra de café. Porém, o baixo teor de óleo contido na borra de café (10-15%) e a necessidade do uso de solventes torna esta opção ainda pouco viável economicamente. Outros estudos avaliaram a possibilidade da produção de bio-etanol através fermentação da borra de café (ROCHA *et al.*, 2014; NGUYEN *et al.*, 2017; KIM *et al.*, 2017).

Outros pesquisadores utilizaram a pirólise da borra de café na produção de bio-óleo. Os melhores rendimentos de bio-óleo, cerca de 60%, foram obtidos na pirólise rápida com temperaturas variando entre 450-550 °C (KELKAR *et al.*, 2015; NGO *et al.*, 2015; CHOI *et al.*, 2017; LUZ *et al.*, 2017). Já a pirólise lenta da borra de café obteve um rendimento menor de líquido, 27,2% (VARDON *et al.*, 2013). Além disso, a pirólise catalítica também foi estudada. Kan *et al.* (2014) utilizaram NiCu/ γ -Al₂O₃ como catalisador e relataram um rendimento menor de bio-óleo, se comparado com a pirólise não catalítica, acompanhado um aumento na produção dos voláteis (CO₂, CO, e C_xH_y) e de ácidos carboxílicos. Fischer *et al.* (2015) utilizaram o catalisador ZSM-5 e obtiveram um menor rendimento de bio-óleo, porém uma maior seletividade do líquido para a produção de hidrocarbonetos aromáticos.

2.3 Pirólise

Dentre os processos termoquímicos aplicados para a conversão da biomassa destacam-se a pirólise, combustão, gaseificação e liquefação (CAI *et al.*, 2017). A pirólise, escolhida para o desenvolvimento deste trabalho, é o processo de degradação da biomassa em atmosfera ausente de oxigênio, sob altas temperaturas, gerando como subprodutos: biochar (carvão), bio-óleo (líquido pirolítico) e gases (PARASCANU *et al.*, 2016; MISHRA e MOHANTY, 2017).

A pirólise pode ser dividida em três estágios: (1) evaporação da umidade inicial presente na biomassa, (2) decomposição primária da biomassa, (3) reações secundárias (KAN *et al.*, 2016). O segundo estágio ocorre geralmente entre 200 e 400 °C, e nele ocorre a maior parcela de degradação da biomassa, onde acontece a quebra térmica das ligações químicas dos polímeros mais instáveis. Já no último estágio, com temperaturas acima de 400°C, ocorrem as reações secundárias entre os voláteis e o sólido residual formado no estágio anterior (WHITE *et al.*, 2011).

Em relação à biomassa, o rendimento dos produtos do processo pirolítico pode ser afetado de acordo com a natureza da matéria prima, assim como o tamanho de partículas e umidade da mesma. Sendo assim, antes da pirólise, é de extrema importância que a biomassa passe por duas etapas, que são a

secagem e moagem. A primeira visa reduzir o teor de umidade para níveis abaixo de 10%, considerado aceitável para processos de decomposição térmica. Já a segunda tem o objetivo de diminuir o tamanho de partículas da matéria prima, aumentando assim a transferência de calor (MISHRA e MOHANTY, 2017).

O rendimento e a qualidade dos produtos também dependem do tipo de reator escolhido e das condições operacionais do processo, tais como: temperatura, tempo de residência, taxa de aquecimento e o fluxo de gás (GUEDES *et al.*, 2017).

Observando os efeitos das condições operacionais no rendimento dos produtos e com o intuito de se otimizar o processo pirolítico para uma maior obtenção do produto desejado, foram desenvolvidos vários tipos de pirólise. Entre estes, os mais utilizados são a pirólise lenta e a pirólise rápida. A primeira, visando maximizar a produção de biochar, realiza o processo a baixas taxas de aquecimento, baixas temperaturas e com um tempo de residência alto. Já a segunda é caracterizada por utilizar altas taxas de aquecimento, temperaturas intermediárias e um pequeno tempo de residência, minimizando a ocorrência de reações secundárias (MOHAN *et al.*, 2006).

O processo de conversão da biomassa em outra substância pelo aquecimento não é recente, tendo sido utilizado há milhares de anos para a produção do carvão vegetal. Entretanto, este processo atraiu mais a atenção dos pesquisadores nos últimos anos com a descoberta de que pirólises a temperaturas moderadas e tempos de reação mais curtos podem gerar altos rendimentos de líquido pirolítico, e este último pode ser usado diretamente em uma variedade de aplicações, desde a produção de produtos químicos de alto valor agregado, como também na geração de bioenergia (WANG *et al.*, 2017).

2.4 Bio-óleo

O produto líquido obtido da pirólise (bio-óleo ou óleo pirolítico) apresenta uma coloração marrom-escura e odor característico, além de ser considerado uma mistura complexa de água e compostos orgânicos (STEDILE *et al.*, 2015). Em sua composição já foram identificados mais de 300 compostos, tais como ácidos, álcoois, aldeídos, ésteres, cetonas, fenóis, furanos, hidrocarbonetos e

nitrogenados (GUO *et al.*, 2015). Sendo assim, o bio-óleo tem grande potencial de aplicação como fonte de matéria-prima para produtos químicos, bem como na indústria dos combustíveis (HASSEN-TRABELSI *et al.*, 2014).

Entretanto, o uso do bio-óleo diretamente como combustível é limitado devido à sua baixa densidade energética (16,79 – 19 MJ/kg) em relação aos combustíveis fósseis (40 – 45 MJ/kg) (KABIR e HAMEED, 2017). O baixo poder calorífico é causado pelos altos índices de acidez e viscosidade, como também os elevados teores de água (15-50% em peso) e oxigênio (35-40%) presentes no líquido (LEHTO *et al.*, 2014; HASSAN *et al.*, 2016; BENEROSO *et al.*, 2017). Diante disso, diversas pesquisas buscam formas de se melhorar a qualidade desse bio-óleo para posterior aplicação nos motores a combustão, tais como a pirólise catalítica, hidrodessoxigenação, reforma a vapor, emulsificação, entre outras (GOLLAKOTA *et al.*, 2016).

Apesar disso, a conversão do bio-óleo em combustível não é a única alternativa de sua utilização. Como dito anteriormente, o óleo pirolítico é uma mistura complexa de diversos compostos químicos, os quais têm grande aplicação na indústria. Sendo assim, o isolamento destes compostos é uma consideração adicional de utilização do produto líquido da pirólise (KIM *et al.*, 2014). Existem diversos estudos na literatura que investigam métodos de separação de compostos fenólicos de bio-óleos, uma vez que geralmente eles são os compostos de maior presença no líquido, porém, ainda há uma carência de estudos com o intuito de separar outras classes de compostos, como os compostos nitrogenados que não são típicos de bio-óleos lignocelulósicos comuns, mas aparecem em quantidade relativamente alta em bio-óleos derivados de café, tabaco e outras matérias primas contendo nitrogênio (BOK *et al.*, 2012; PRIMAZ, 2014; NGO, 2015; ONOREVOLI, 2016; CHEN *et al.*, 2016)

2.5 Separação de compostos nitrogenados do bio-óleo

O bio-óleo da pirólise de borra de café possui muitos compostos nitrogenados, tais como a cafeína, indol, carbazol, piridina, acridina, derivados de nitrilas e de amidas (BOK *et al.*, 2012; CATALUA *et al.*, 2013; VARDON *et al.*, 2013; PRIMAZ, 2014; LI *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2014b; NGO *et al.*, 2015; FISCHER *et al.*, 2015; KELKAR *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2016). Os compostos

nitrogenados aromáticos podem ser classificados em neutros (pirrol, indol, carbazol e seus alquil-derivados) e básicos (piridina, acridina, quinolina, benzoquinolina e seus alquil-derivados) (HIZADDIN *et al.*, 2015). Estes compostos têm grande aplicação na indústria química, bem como na produção de medicamentos, pesticidas, corantes e plásticos. A piridina, a acridina, o indol e o carbazol, por exemplo, têm valor na indústria farmacêutica e também são muito utilizados em agroquímicos (pesticidas e herbicidas) (DA SILVA *et al.*, 2014; FENG *et al.*, 2015; KONG, 2015; DEY *et al.*, 2016; HUANG *et al.*, 2017; PAN *et al.*, 2017; LIAO *et al.*, 2017; JI *et al.*, 2018). Além disso, estes compostos são de grande importância para a síntese de outros produtos, como plásticos e corantes, e são utilizados como padrões analíticos. A Tabela 1 apresenta o valor comercial dos padrões analíticos da piridina, acridina, indol e carbazol de acordo com a Sigma-Aldrich (2019).

Tabela 1: Valor comercial dos padrões analíticos dos compostos nitrogenados de interesse (Sigma-Aldrich, 2019).

Composto	Pureza	Quantidade	Valor (R\$)
Piridina	99%	1000 mL	1.071,00
Acridina	97%	50 g	2.515,00
Carbazol	95%	500 g	1.292,00
Indol	99%	500 g	2.521,00

Outra vantagem na separação dos nitrogenados do óleo pirolítico é a de que a presença deles nos combustíveis é indesejada (KONG *et al.*, 2015). A combustão destes compostos gera óxidos de nitrogênio (NO_x), intensificando a poluição ambiental. Além disso, a presença de compostos nitrogenados causa efeitos adversos à saúde, corrói os equipamentos e pode causar o envenenamento de catalisadores nos processos de tratamento dos combustíveis (FONTANIVE *et al.*, 2016; TORAMAN *et al.*, 2016). Sendo assim, a desnitração dos bio-óleos se faz de extrema importância.

Existem alguns métodos que podem ser aplicados no intuito de separar os nitrogenados do bio-óleo. Entre os processos que utilizam catalisadores, o mais aplicado na indústria dos fluídos combustíveis é a hidrodensnitração, que consiste em uma reação de redução em altas temperaturas (300-450 °C) e altas pressões (2-10 MPa) na presença de hidrogênio e catalisadores (VILAS *et*

al., 2015). Contudo, este método apresenta algumas desvantagens, tais como os altos gastos de energia e baixa seletividade para remoção de compostos nitrogenados aromáticos refratários, como a piridina e o pirrol (MISRA *et al.*, 2016). Além destas desvantagens, não permite a utilização do material nitrogenado após a sua remoção uma vez que mesmo é degradado durante o processo.

Também há estudos com processos não catalíticos que podem ser empregados na remoção de compostos nitrogenados, visando a minimização dos custos, com processos mais simples e operando à temperatura ambiente e pressão atmosférica (MISRA *et al.*, 2016). Um processo não catalítico de remoção dos compostos nitrogenados é a desnitração adsorptiva que utiliza um adsorvente seletivo para a remoção dos nitrogenados, tais como as zeólitas, carvão ativado, estruturas metal-orgânicas (MOFs, do inglês *Metal-Organic Frameworks*), resinas de troca iônica, entre outros (TAN *et al.*, 2017). Porém, até o momento nenhum destes materiais mostrou-se altamente seletivo e de baixo custo (XIE *et al.*, 2010; LAREDO *et al.*, 2015).

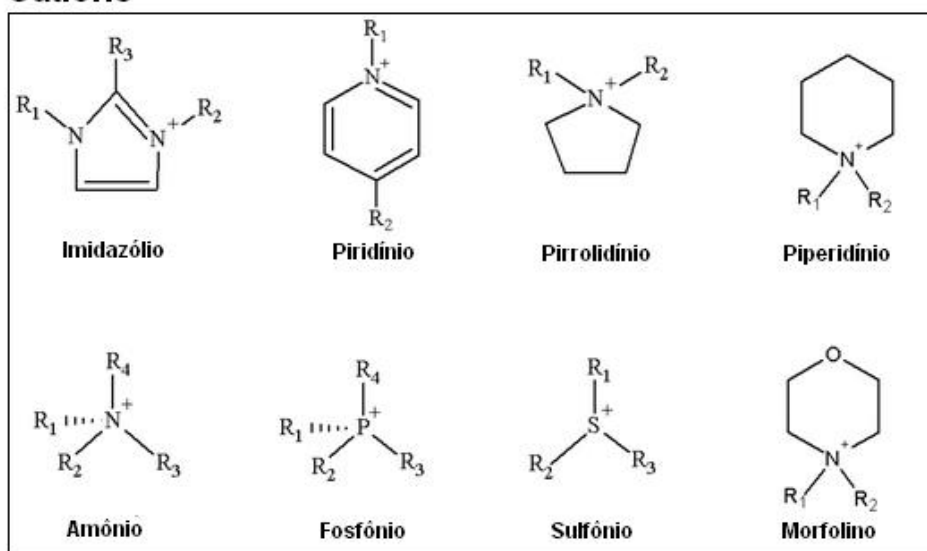
A desnitração extrativa por solvente tem se mostrado uma técnica efetiva pelo fato de ser um processo simples, não exigindo o uso de equipamentos sofisticados e podendo ser realizado a temperaturas medianas e pressões atmosféricas, sendo assim, diminuindo os gastos operacionais e energéticos (HIZZADIN *et al.*, 2014). Alguns solventes orgânicos apresentam uma grande eficiência na remoção dos nitrogenados, como o metanol, etanol, acetona, acetonitrila, entre outros. Entretanto, a aplicação em escala industrial destes solventes não é recomendada visto que eles apresentam alta volatilidade, baixa estabilidade térmica e química e são prejudiciais ao meio ambiente pela liberação dos compostos orgânicos voláteis (VOCs, do inglês *Volatile Organic Compounds*) na atmosfera (HIZZADIN *et al.*, 2015). Portanto, é de extrema importância o uso de solventes “verdes”, ou seja, ambientalmente corretos, neste tipo de processo.

2.5.1 Líquidos iônicos

Uma alternativa ao uso dos solventes orgânicos convencionais é a utilização dos líquidos iônicos, em virtude de não serem inflamáveis, não

volatizarem, serem recicláveis e terem alta estabilidade química e térmica (KÁRÁSZOVÁ *et al.*, 2014; HE e ALEXANDRIDIS, 2016). Estes solventes são sais que, diferentemente de sais comuns como o NaCl, se apresentam na fase líquida em uma ampla variedade de temperaturas e com o ponto de fusão normalmente abaixo de 100 °C. Eles são formados geralmente por um cátion orgânico de grande peso molecular e um ânion de cadeia menor, podendo ser orgânico ou inorgânico (ABDELHAMID, 2016). A Figura 2 mostra os principais cátions e ânions utilizados na síntese de líquidos iônicos (WANG *et al.*, 2016).

Cátions



Ânions

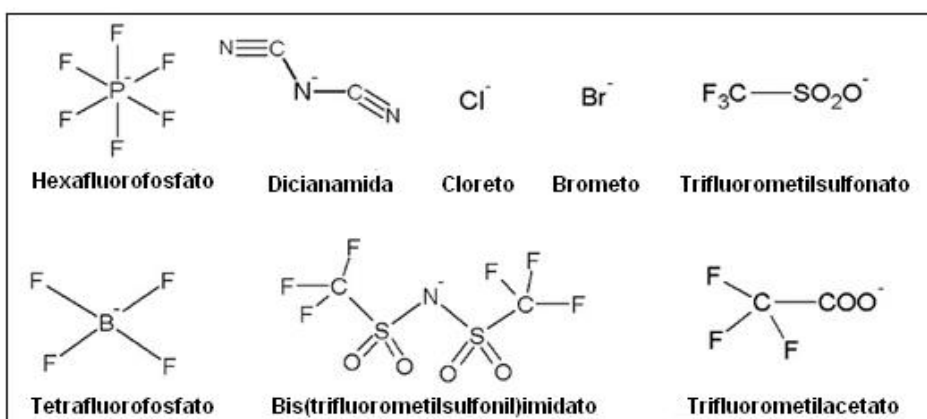


Figura 2: Principais cátions e ânions utilizados nos líquidos iônicos (adaptado de Wang *et al.*, 2016).

O primeiro líquido iônico à temperatura ambiente conhecido foi descrito por Paul Walden (1914), no início do século 20, que sintetizou o nitrato de etilamônio, $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$, com ponto de fusão de 12 °C. Vinte anos depois, Charles Graenacher (1934) registrou a primeira patente para uma aplicação

industrial de líquidos iônicos sobre a preparação de soluções de celulose. Contudo, o interesse por parte da comunidade científica só foi crescer no século 21, quando foram sintetizados os líquidos iônicos a base de imidazólio, estáveis na presença de ar e da água (SALAR-GARCÍA *et al.*, 2017). A Figura 3 mostra uma comparação da evolução das publicações sobre os líquidos iônicos e da sua utilização em processos extrativos nos últimos anos.

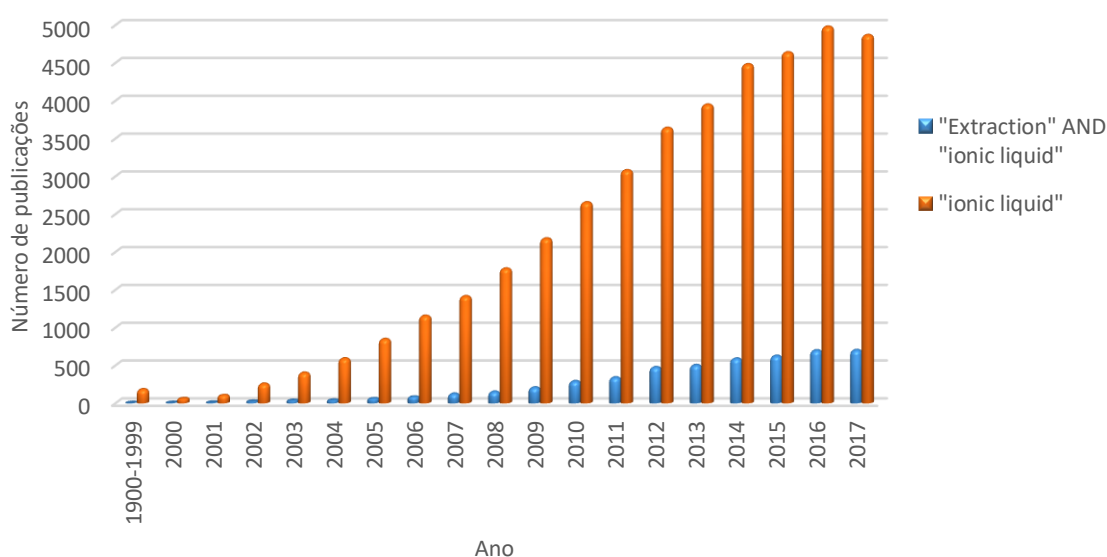


Figura 3: Número de artigos publicados por ano relacionados aos líquidos iônicos e também ao uso deles para extração. Dados coletados do Web of Science.

Uma vez que as propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos são fortemente influenciadas pela sua composição química, a mudança destas por meio de uma seleção apropriada dos ânions e cátions é mais uma vantagem em relação aos outros solventes (WANG *et al.*, 2016). Desta forma eles podem ser manipulados com o intuito de realizar o papel desejado em um processo específico, por essa razão em muitas publicações encontra-se o termo “*designer solvents*”.

Embora os líquidos iônicos sejam considerados solventes “verdes”, a sua aplicação industrial ainda é limitada, uma vez que eles podem representar alguns riscos para o meio ambiente devido a descargas acidentais e contaminações. Salam *et al.* (2016) desenvolveram um modelo que prevê a toxicidade dos líquidos iônicos. Neste trabalho analisaram a toxicidade de 17 líquidos com cátions, ânions e tamanhos de cadeia diferentes. Concluíram que a toxicidade

destes líquidos está diretamente relacionada à natureza do cátion e ao comprimento e número de cadeias laterais, sofrendo pouca influência dos ânions. Porém, em virtude da flexibilidade de estrutura dos líquidos iônicos, a toxicidade dos mesmos pode ser minimizada com futuras pesquisas (HECKENBACH *et al.*, 2016).

Nos últimos anos o número de publicações utilizando os líquidos iônicos como solventes cresceu exponencialmente, todavia, este campo ainda está longe de ser totalmente explorado. Há um número muito reduzido de estudos utilizando os líquidos iônicos para extração de compostos nitrogenados de matrizes orgânicas, em especial do bio-óleo. Passos *et al.* (2014) realizaram uma revisão dos estudos presentes na literatura relacionados à extração de compostos de valor agregado de biomassas. A Figura 4 mostra a distribuição dos estudos de acordo com a classe química dos compostos extraídos, destacando a classe dos alcalóides, onde estão presentes os compostos de interesse deste estudo.

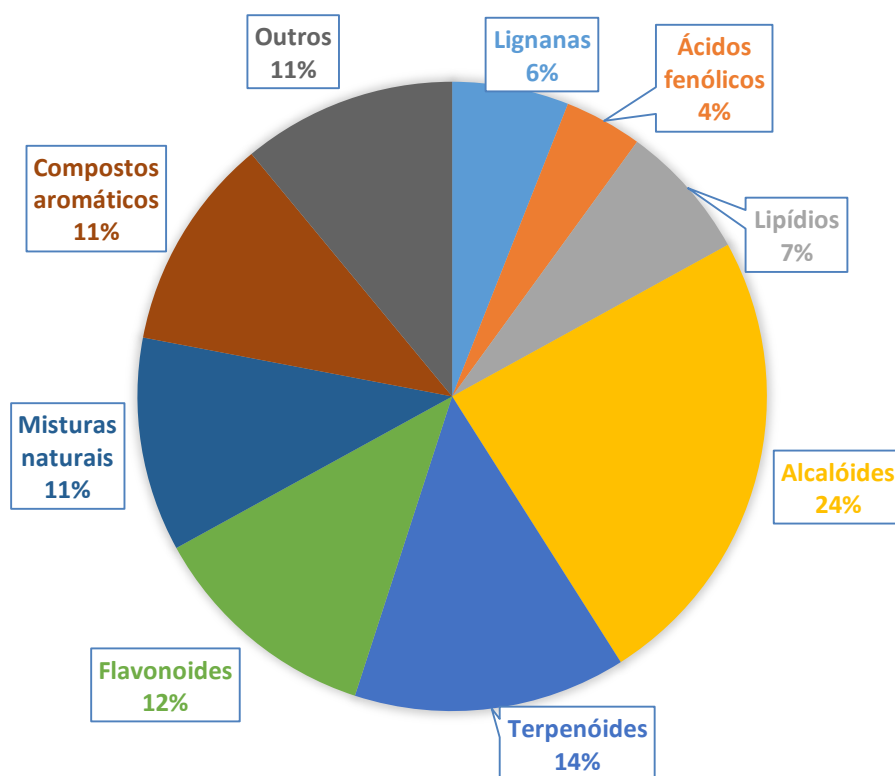


Figura 4: Comparação por classe química dos estudos presentes na literatura que utilizam os líquidos iônicos para a extração de compostos de valor agregado de uma biomassa (de acordo com Passos *et al.*, 2014).

Seguindo esta tendência, existem alguns estudos que utilizam os líquidos iônicos para a extração dos nitrogenados de combustíveis fósseis. Zhang *et al.*

(2017) avaliaram a performance de 5 líquidos iônicos baseados no íon imidazólio para a extração do indol e do carbazol do alcatrão de hulha. O cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio foi considerado o melhor extrator. Depois, os autores estudaram o efeito das condições experimentais (temperatura, tempo, composição inicial de nitrogenados e razão mássica entre o extrator e o alcatrão) e observou que a eficiência extrativa teve apenas um leve aumento com a variação da temperatura de 60 para 80 °C, então por questões de custo-benefício recomendou o processo a 60 °C. Também foi observada uma melhora no processo extrativo com o aumento da razão extrator/alcatrão e com o tempo de extração. Sendo assim, as condições recomendadas são a razão 2:1 e o tempo de 1 hora de extração. Além disso, o autor investigou a reciclagem do solvente e a água foi selecionada como agente extrativo.

Além do alcatrão de hulha, os líquidos iônicos também já foram utilizados com o intuito de separar alguns compostos nitrogenados de outros combustíveis, tais como: gasolina e diesel. A Tabela 2 mostra os líquidos iônicos, separados por tipo, utilizados em alguns destes estudos e as suas respectivas abreviações e a Tabela 3 apresenta a lista destes estudos relacionando os líquidos iônicos utilizados, compostos nitrogenados extraídos e os respectivos modelos de combustíveis.

Como pode ser visto na Tabela 2 e na Tabela 3, os líquidos iônicos mais utilizados para a remoção de compostos nitrogenados são à base de imidazólio. Tais líquidos mostraram grande eficiência extrativa (EE) dos compostos nitrogenados, como exemplo o [BMIM][HSO₄], que no estudo realizado por Zhang *et al.* (2017) apresentou EE de 83,46 % para piridina, 89,24% para o indol e 82,13 % para o carbazol. Estes índices favoráveis para a extração de ambos os tipos de compostos nitrogenados, básicos e neutros, justificam a escolha da utilização deste líquido neste trabalho. Além das interações hidrofóbica e eletrostática referentes a estruturas dos LIs, alguns autores (HANSMEIER *et al.*, 2011; GABRIC *et al.*, 2013; FORTE *et al.*, 2014; HIZZADIN *et al.*, 2015; VILAS *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2017) reportam que o bom desempenho apresentado por estes LIs à base de imidazólio na extração dos compostos nitrogenados está diretamente ligado às interações específicas do tipo π - π realizadas com os cátions e as ligações de hidrogênio realizadas com os ânions.

Tabela 2: Líquidos iônicos utilizados na separação de compostos nitrogenados e suas respectivas nomenclaturas.

Tipo	Sigla	Nomenclatura
Imidazólio	[EMIM][Cl]	Cloreto de 1-etil-3-MIM
Imidazólio	[BMIM][Cl]	Cloreto de 1-butil-3-MIM
Imidazólio	[BMIM][AcO]	Acetato de 1-Butil-3-MIM
Imidazólio	[EMIM][NTf ₂]	BisTFS-IM de 1-etil-3-MIM
Imidazólio	[BMIM][NTf ₂]	BisTFS-IM de 1-butil-3-MIM
Imidazólio	[BDMIM][NTf ₂]	BisTFS-IM de 1-butil-2,3-diMIM
Imidazólio	[BMIM][Cl/ZnCl ₂]	Cloreto/znc12 de 1-butil-3-MIM
Imidazólio	[HMIM][HSO ₄]	Hidrogeno Sulfato de 1-metil-3-hexilimidazólio
Imidazólio	[BMIM][HSO ₄]	Hidrogeno Sulfato de 1-butil-3 MIM
Imidazólio	[BMIM][Cl/2ZnCl ₂]	Cloreto/2ZnCl2 de 1-butil-3-MIM
Imidazólio	[C2MIM][EtSO ₄]	Sulfato de etil 1-etil-3-MIM
Imidazólio	[C5MIM][NTf ₂]	BisTFS-IM de 1-pentil-3-MIM
Imidazólio	[BZMIM][NTf ₂]	BisTFS-IM de 1-benzil-3-MIM
Imidazólio	[C7MMIM][NTf ₂]	BisTFS-IM de 1-heptil-2,3-MIM
Imidazólio	[C10MMIM][NTf ₂]	BisTFS-IM de 1-decil-3-MIM
Imidazólio	[BMIM][TCM]	1-butil-3-MIM triclanometanido
Imidazólio	[BMMOR][TCM]	1-butil-1-metilimorfolínio triclanometanido
Imidazólio	[BMPY][TCM]	1-butil-1-metilpiridínio triclanometanido
Imidazólio	[EMIM][MeSO ₃]	Metano-sulfonato de 1-etil-3-MIM
Imidazólio	[BMIM][HSO ₄]	Hidrogeno Sulfato de 1-butil-3 MIM
Imidazólio	[BMIM][H ₂ PO ₄]	Di-hidrogeno fostato de 1-butil-3-MIM
Imidazólio	[BMIM][ClO ₄]	Perclorato de 1-Butil-3-MIM
Imidazólio	[EMIM][EtSO ₄]	Sulfato de etil 1-etil-3-MIM
Imidazólio	[EMIM][MeSO ₃]	Metano-sulfonato de 1-etil-3-MIM
Imidazólio	[BMIM][BF ₄]	Tetrafluoroborato de 1-Butil-3-MIM
Imidazólio	[BMIM][PF ₆]	Hexafluorofosfato de 1-butil-3-MIM
Isoquinolínio	[OiQuin][SCN]	Tiocianato de N-octilquinolínio
Isoquinolínio	[OQuin][NTf ₂]	BisTFS-IM de N-octilquinolínio
Piridínio	[BMPyrr][NTf ₂]	BisTFS-IM de N-butil-N-metilpirrolidina
Piridínio	[C2NC1Pyrr][NTf ₂]	BisTFS-IM de 1-(1-cianometil)1-metilpirrolidina
Piridínio	[C6MMPy][NTf ₂]	BisTFS-IM de 1-hexil-3,5-dimetilpiridínio
Piridínio	[1B3M5M2PPy][NTf ₂]	BisTFS-IM de 1-etil-3,5-dimetil-2-pentilpiridínio
Piridínio	[1B3M5M2PPy][N(CN) ₂]	Dicianamida de 1-butil-3,5-dimetil-2-pentilpiridínio
Piridínio	[EMPY][EtSO ₄]	Sulfato de etil 1-etil-3-metilpiridínio
Quinolínio	[HiQuin][SCN]	Tiocianato de N-hexilisoquinolínio
Quinolínio	[HiQuin][NTf ₂]	BisTFS-IM de N-hexilisoquinolínio

BisTFS-IM= Bis(trifluor sulfonil) imideto; MIM = metil imidazólio

Tabela 3: Líquidos iônicos e compostos nitrogenados extraídos de combustíveis em alguns estudos presentes na literatura.

Sigla	Nitrogenados extraídos	Matriz	Referência
[EMIM][Cl] [BMIM][Cl] [BMIM][AcO] [EMIM][NTf ₂] [BMIM][NTf ₂] [BMPyrr][NTf ₂] [C2NC1Pyrr][NTf ₂] [BDMIM][NTf ₂]	Indol, Dimetil-indol e N-metilcarbazol	Heptano/ Tolueno	FORTE <i>et al.</i> , 2014
[BMIM][Cl/ZnCl ₂] [HMIM][HSO ₄] [BMIM][HSO ₄] [BMIM][Cl/2ZnCl ₂]	Carbazol e Piridina	Hexano (gasolina) e Octano (diesel)	CHEN <i>et al.</i> , 2014
[C2MIM][EtSO ₄] [C5MIM][NTf ₂] [C6MMPy][NTf ₂] [BZMIM][NTf ₂] [C7MMIM][NTf ₂] [C10MMIM][NTf ₂]	Piridina	Modelo de gasolina e diesel	GABRIC <i>et al.</i> , 2014
[BMIM][TCM] [BMMOR][TCM] [BMPY][TCM]	Piridina	Heptano	DOMANSKA e LUKOSHO, 2015

Continuação....

Sigla	Nitrogenados extraídos	Matriz	Referência
[HiQuin][SCN] [OiQuin][SCN] [HiQuin][NTf ₂] [OQuin][NTf ₂]	Piridina	Heptano	KRÓLIKOWSKA e KARPINSKA, 2015
[EMIM][MeSO ₃]	Pirrol, Indol, Piridina e Quinolina	Ciclohexano	SALEH <i>et al.</i> , 2018
[1B3M5M2PPy][NTf ₂] [1B3M5M2PPy][N(CN) ₂]	Pirrol e Piridina	Heptano	VILAS <i>et al.</i> , 2015
[BMIM][HSO ₄] [BMIM][H ₂ PO ₄] [BMIM][ClO ₄]	Piridina	Alcatrão de hulha	ZHANG <i>et al.</i> , 2017b
[EMIM][EtSO ₄] [EMPY][EtSO ₄] [EMIM][MeSO ₃]	Pirrol, Indol, Piridina e Quinolina	N-hexadecano	HIZZADIN <i>et al.</i> , 2015
[BMIM][BF ₄] [BMIM][PF ₆] [BMIM][Cl]	Indol	Óleo de lavagem	JIAO <i>et al.</i> , 2015

2.6 Métodos de caracterização da biomassa e do bio-óleo

2.6.1 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA, do inglês *Thermal Gravimetric Analysis*) é a técnica mais utilizada para se estudar as reações de decomposição térmica de uma amostra sólida (CHEN *et al.*, 2016). Embora o TGA não opere nas mesmas condições de um reator real, esta técnica proporciona um entendimento dos processos que ocorrem durante a conversão da biomassa (FERMOSO e MASEK, 2017). O gráfico de TGA mede a variação do peso de um determinado material em função da temperatura e do tempo. Esta análise é muito utilizada para se estimar os parâmetros cinéticos de um processo termoquímico, como a pirólise (CARVALHO *et al.*, 2015).

Alguns estudos apresentam a análise termogravimétrica da biomassa de borra de café (BOK *et al.*, 2012; LI *et al.*, 2014; KAN *et al.*, 2014; KELKAR *et al.*, 2015; CHO *et al.*, 2017). A Figura 5 mostra um gráfico típico da degradação de biomassa lignocelulósica, neste caso da borra de café, encontrado na literatura (LI *et al.*, 2014). Ela contém 4 curvas, duas delas apresentando os dados de perda de massa conforme o tempo (TG) em duas taxas de aquecimento diferentes, $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e $60^{\circ}\text{C min}^{-1}$, e as outras duas curvas com a derivada da perda de massa (DTG) em ambas taxas de aquecimento. De acordo com as curvas do DTG percebe-se que a decomposição da biomassa pode ser dividida em três estágios: desidratação ($30\text{-}150^{\circ}\text{C}$ na curva de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$), pirólise ($150\text{-}600^{\circ}\text{C}$ na curva de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$) e carbonização ($600\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ na curva de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$).

O estágio de desidratação é a faixa de temperatura onde ocorre a evaporação da água absorvida pela biomassa. Já o estágio de pirólise representa a faixa da maior perda massa, pois é quando as reações complexas acontecem. E por último, a carbonização, onde o sólido residual é decomposto a uma taxa bem baixa de perda de massa (LI *et al.*, 2014).

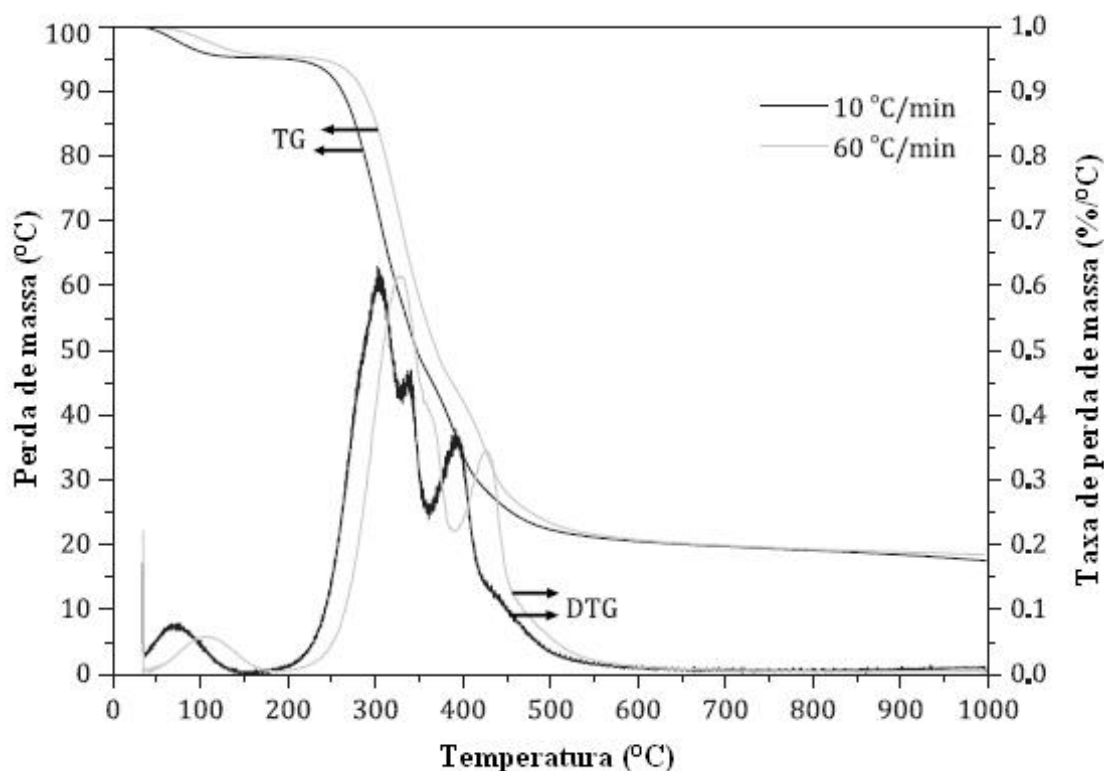


Figura 5: Gráfico de TGA e DTG da borra de café (de acordo com Li *et al.*, 2014).

2.6.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transformed Infrared*) é uma técnica instrumental não destrutiva, simples, barata e rápida para análise da composição química tanto de biomassas, como também de bio-óleos (LIU *et al.*, 2016; LAZZARI *et al.*, 2017).

Esta técnica tem como princípio a análise das frequências específicas de vibração dos átomos que formam as moléculas. O número de modos de que uma molécula pode vibrar está relacionado com o número de átomos e, conseqüentemente, com o número de ligações que ela realiza (SOUZA e POPPI, 2012).

Geralmente a interpretação de espectros de FTIR de biomassas é simples. As bandas estreitas que aparecem próximas à banda de 3050 cm^{-1} correspondem as vibrações de alongamento C-H, indicando hidrocarbonetos alifáticos. Já bandas com comprimento de onda acima de 3100 cm^{-1} representam os estiramentos C-H olefínicos, e entre 3300 a 3600 cm^{-1} correspondem a vibrações de alongamentos N-H/O-H causados por amidas, aminas, ácidos e/ou estruturas de álcoois. Mais abaixo, as bandas na região de comprimento de onda 1600 - 1800 cm^{-1} caracterizam estiramentos C=O (ácidos carboxílicos, ésteres carboxílicos, cetonas e/ou aldeídos) e entre 1450 -

1600 cm^{-1} são atribuídos a grupos C=C causados por estruturas aromáticas ou olefínicas. Além disso, grupos C-O (ácidos, ésteres, éteres e álcoois) podem ser vistos nas regiões com comprimentos de onda entre 1000-1100 cm^{-1} . Por fim, anéis aromáticos também podem ser visualizados nas regiões de comprimento de onda de 700-850 cm^{-1} (KANAUJIA *et al.*, 2013).

Lazzari *et al.* (2017) analisaram por FTIR os bio-óleos oriundos de 15 biomassas diferentes, dentre elas a borra de café obtida em um restaurante local, e, através da técnica quimiométrica de análise de componentes principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*), dividiram estes bio-óleos em três grupos. Os dois primeiros grupos correspondem aos bio-óleos que tiveram como classe majoritária de compostos os ácidos carboxílicos e os fenóis, respectivamente. Já o terceiro grupo representava os bio-óleos com uma presença significativa de compostos nitrogenados. A borra de café foi classificada no terceiro grupo.

Li *et al.* (2014) utilizaram o FTIR para identificar os grupos estruturais da biomassa de borra de café e os seus subsequentes produtos da pirólise, bio-óleo e biochar. A Figura 6 mostra os resultados desta análise.

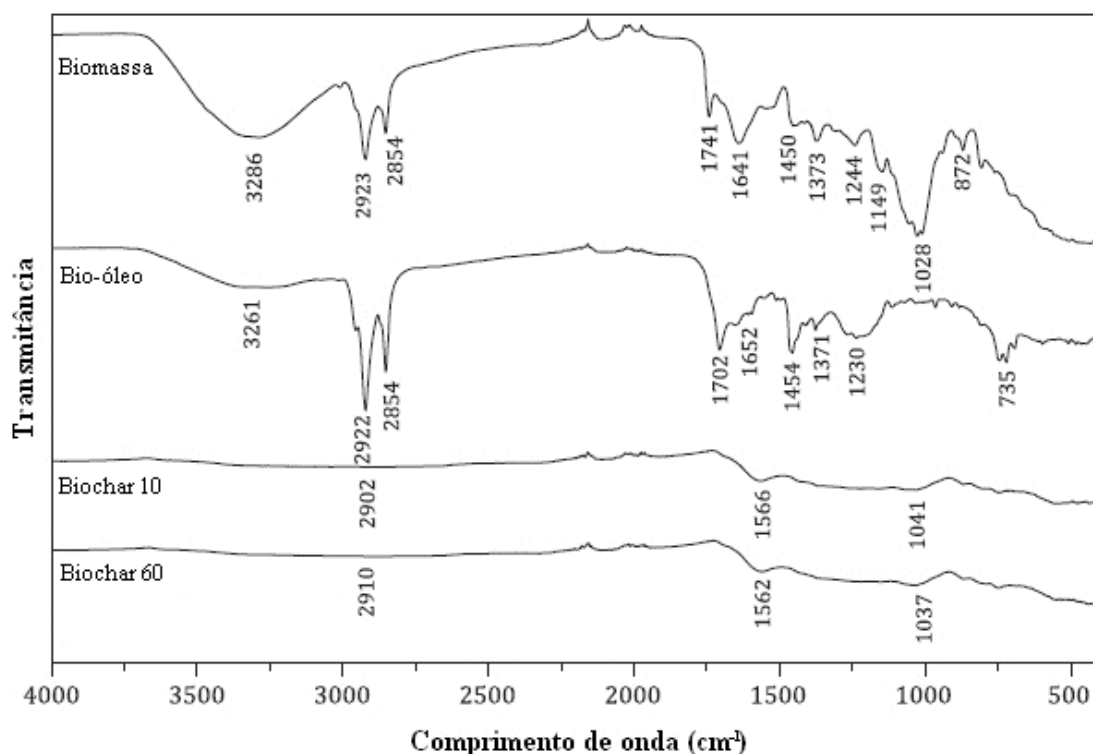


Figura 6: Espectro do FTIR da biomassa de borra de café e os seus produtos da pirólise (baseado em Li *et al.* 2014).

Na Figura 6 foram identificados grupos funcionais que indicavam a presença de cafeína e lípidios tanto na biomassa, quanto no bio-óleo. Estas bandas, junto com a de outros componentes orgânicos, não foram identificadas nos espectros dos biochar produzidos a distintas taxas de aquecimento ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e $60\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$), indicando a decomposição completa da biomassa.

2.6.3 Análise Cromatográfica: Cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas (GC/qMS)

A cromatografia gasosa é uma ferramenta analítica bastante utilizada na análise de misturas complexas, dentre elas os bio-óleos provenientes da pirólise de biomassas, em virtude de ser uma técnica robusta, sensível e seletiva (TORRI *et al.*, 2016). Na análise, a amostra é diluída e introduzida no injetor do cromatógrafo, onde é vaporizada e inserida na coluna cromatográfica, na qual está presente a fase estacionária, podendo ser sólida ou líquida. Na coluna os analitos são carregados por um gás inerte (fase móvel) e são eluídos em diferentes tempos de retenção, de acordo com suas propriedades físico-químicas, para posteriormente serem detectados individualmente pelo detector (COLLINS *et al.*, 1997).

O detector de massas é muito utilizado na análise cromatográfica, em especial de bio-óleos, uma vez que ele fornece informações a respeito da identidade da amostra, assim possibilitando uma prospecção de futuras aplicações, seja na indústria química ou energética. A identificação de cada composto é feita pela comparação do espectro de massas com os espectros presentes em uma biblioteca do equipamento, utilizando um software adequado (COLLINS *et al.*, 1997).

Alguns autores analisaram o bio-óleo gerado através da pirólise da borra de café por GC/MS (BOK *et al.*, 2012; KAN *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2014b; FISCHER *et al.*, 2015; NGO, 2015; KELKAR *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2016). Vardon *et al.* (2013) compararam os compostos encontrados nos bio-óleos obtidos através da pirólise lenta da biomassa in natura e da biomassa após a extração do óleo vegetal. O segundo deles gerou uma maior quantidade de compostos fenólicos e nitrogenados, enquanto o primeiro, além de apresentar estes compostos em menores proporções, tinha em sua maior parte ácidos carboxílicos.

2.6.3.1 Identificação dos compostos por índice de retenção

Embora a cromatografia gasosa seja considerada uma das ferramentas mais poderosas e desenvolvidas na análise qualitativa de amostras, a confiabilidade dos resultados obtidos está diretamente relacionada ao correto tratamento dos dados cromatográficos. Muitas vezes as bibliotecas utilizadas pelos equipamentos podem não fornecer informações suficientes para a confirmação dos compostos detectados. Sendo assim, o índice de retenção é uma ferramenta utilizada a fim de evitar equívocos na identificação e confirmação destes compostos (WU *et al.*, 2017).

O índice de retenção de um componente é obtido através da interpolação entre o tempo de retenção do composto em estudo com o tempo de retenção de dois padrões, geralmente hidrocarbonetos, eluídos antes e após o componente de interesse. Esta ferramenta foi inicialmente desenvolvida por Kovatz (1958) para análises isotérmicas, e posteriormente modificada por Van den Dool e Kratz (1963) para análises com programação linear de temperatura, LTPRI (do inglês, *Linear Temperature Programmed Retention Index*), calculado pela Equação 1.

$$LTPRI = 100n + \frac{100 (RT(i) - RT(n))}{RT(n+1) - RT(n)} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde RT é o tempo de retenção, *i* é o analito, *n* o número de carbonos do alcano linear que elui antes do analito e *n+1* o número de carbonos do alcano linear que elui após o analito.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e reagentes

Os solventes empregados no processo de extração por soxhlet e nas análises cromatográficas foram hexano, diclorometano e tolueno, (grau p.a. – Merck, Dashmund) e foram bidestilados. O líquido iônico empregado no processo de extração líquido-líquido (LLE, do inglês *Liquid-Liquid Extraction*) dos compostos nitrogenados do bio-óleo foi o hidrogeno Sulfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM][HSO₄]), com 95 % de pureza, adquirido da Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich Brasil, São Paulo, SP, Brasil). O

gás Hélio (He), de pureza 99,999 %, que será usado como gás de arraste nos procedimentos cromatográficos foi adquirido da White Martins (Aracaju, SE, Brasil). Os padrões de *n*-alcanos (C₅H₁₂ até o C₃₃H₆₈) usados no cálculo de índices de retenção, foram adquiridos também da Sigma-Aldrich. Os padrões utilizados na sintetização do modelo de combustível nitrogenado foram todos adquiridos da Sigma-Aldrich e possuem a seguinte pureza: acridina (97 %), indol (99 %), carbazol (97 %), acenafteno (99 %) e naftaleno (99 %).

3.2 Obtenção, pré-tratamento e caracterização das amostras brutas

A borra de café foi cedida pela empresa Companhia Iguaçu de Café localizada no município de Cornélio Procópio, Paraná, Brasil. Foi cedida uma amostra com aproximadamente 5 kg da borra residual do processo de obtenção do café solúvel, a partir do tipo de café *Robusta*. A Figura 7 ilustra a biomassa original, conforme recebida.



Figura 7: Amostra de borra de café industrial fornecida pela Companhia Iguaçu de Café.

3.2.1 Moagem e secagem das amostras

As amostras foram moídas utilizando o triturador para que ficassem em uma granulometria entre 10 e 32 mesh a fim de diminuir o tamanho das partículas, aumentando a eficiência da extração do óleo vegetal por soxhlet e também aumentando a transferência de calor no processo pirolítico.

Após a moagem, a amostra foi submetida a um processo de secagem comum em estufa a 60°C durante 24 horas, para reduzir a umidade natural do resíduo, diminuindo o teor de fase aquosa no produto obtido do processo de pirólise. O teor de umidade foi determinado através do Analisador de umidade Shimadzu MOC 63u.

3.2.2 Extração do óleo vegetal

A amostra passou por um processo de extração exaustiva por Soxhlet visando extrair o óleo vegetal da borra de café, objetivando a redução dos glicérides, favorecendo a qualidade do bio-óleo obtido no processo de pirólise. O método de extração foi utilizado de acordo com a Associação dos Químicos Analíticos (AAC, do inglês *Association of Analytical Chemists*) (AAC,1965), empregando como solvente orgânico o Hexano.

Após a extração, o cartucho com a amostra extraída foi retirado do sistema e colocado na capela para que o hexano evaporasse. A recuperação do solvente hexano foi realizada no próprio sistema do Soxhlet através do refluxo. O óleo extraído foi transferido para um frasco âmbar e armazenado em geladeira. O rendimento foi calculado a partir da Equação 2.

$$\text{Rendimento} = \frac{\text{massa do frasco com óleo} - \text{massa do frasco sem óleo}}{\text{massa da amostra}} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

3.2.3 Espectroscopia no Infravermelho

As análises por FTIR das biomassas foram realizadas no equipamento VARIAN 640-IR. Todos os espectros de refletância utilizaram o intervalo de varredura de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 64 *scans*. Estas análises foram realizadas no Departamento de Química da UFS, em São Cristóvão, SE.

3.2.4 Análise Termogravimétrica

Usou-se o equipamento SDTQ600 (*TA Instruments*), instalado no Laboratório Multiusuário de Análise Térmica do Instituto de Química da UFRGS, para a realização das análises de TGA da amostra de borra de café usada neste trabalho. A análise de 13 mg da amostra foi realizada a uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em uma faixa de temperatura entre 25 $^{\circ}\text{C}$ e 1000 $^{\circ}\text{C}$, sob um fluxo de N_2 de 100 mL min^{-1} , em cadinho de platina.

3.3 Pirólise

3.3.1 Equipamento

O processo de pirólise foi realizado em escala de bancada, em um reator de leito fixo de aço inoxidável com forno vertical, que foi projetado e confeccionado no Instituto de Química da UFRGS com resistências capazes de alcançar uma taxa de aquecimento acima de $100\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, caracterizando uma pirólise rápida. O reator cilíndrico (30 cm x 5,1 cm), com capacidade máxima de 300 g de biomassa, possui na sua tampa uma entrada para gás inerte (Nitrogênio, White Martins, Salvador, BA), responsável pelo transporte dos voláteis formados durante a pirólise da biomassa, e uma entrada para a colocação de um termopar, o qual indica a temperatura em que o processo ocorre dentro do reator. Também na parte superior da tampa está instalada a saída dos voláteis que se conecta diretamente a um condensador de aço inox. Esta conexão serve para o primeiro resfriamento dos vapores para que posteriormente sejam adaptados os condensadores em vidro, evitando assim o contato vidro/metal ainda em elevadas temperaturas, o que causa manutenção muito frequente devido à quebras e dilatação.

A condensação dos voláteis ocorre por um sistema de condensação composto por mais seis condensadores de vidro, dispostos em série e conectados em pares por um adaptador em sua parte inferior para a coleta das frações orgânica e aquosa. A temperatura do sistema de resfriamento é mantida por um banho termostático que permite o resfriamento a $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$. A Figura 8 apresenta o sistema completo (A) e a fotografia do reator, seguida de uma ilustração de sua parte interna (B).

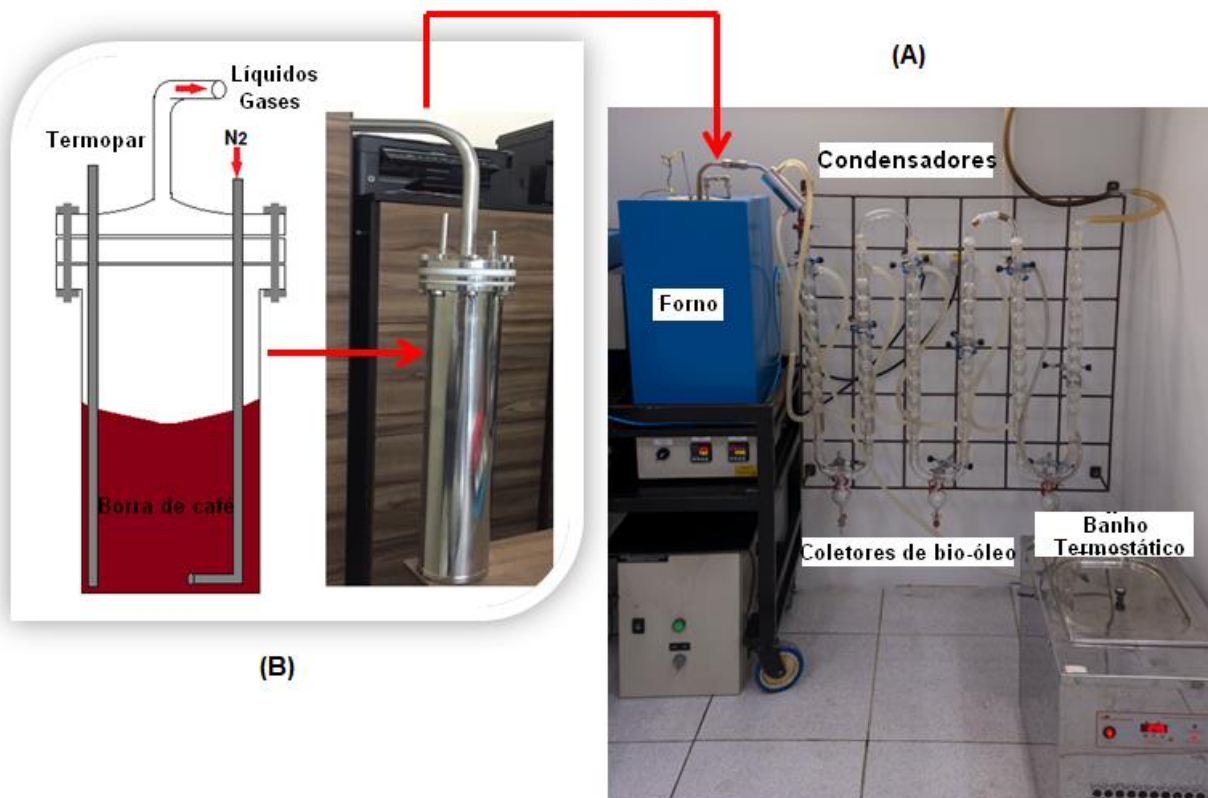


Figura 8: Fotografia do sistema completo de pirólise (A) e ilustração do reator (B).

3.3.2 Procedimento experimental

Cerca de 30 g da amostra foram submetidas à pirólise nas seguintes condições: o fluxo de gás nitrogênio de 100 mL min^{-1} arrasta os gases formados a partir do aquecimento da biomassa da temperatura ambiente até $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura otimizada através do TGA), à uma taxa de aquecimento média de $100 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Ao fim do procedimento foram obtidas a fração líquida (bio-óleo bruto formado pela fase orgânica e fração aquosa), fração sólida (biochar) e fração gasosa. Além disso, a fração mais espessa do óleo, que ficou retida nas paredes dos condensadores, foi retirada com lavagem utilizando o solvente diclorometano.

3.3.3 Rendimento em massa

O rendimento do bio-óleo obtido nas pirólises foi determinado pela diferença entre as massas do frasco cheio com o bio-óleo e do frasco vazio, previamente pesado. O rendimento bruto foi calculado pela Equação 3, porém, esta medida apresenta alguns erros, já que considera também a água presente no bio-óleo. Sendo assim, o bio-óleo

passou por um processo de extração da água e o rendimento do bio-óleo seco foi calculado a partir da Equação 4.

$$\text{Rendimento bio - óleo bruto} = \frac{\text{massa do biooleo bruto}}{\text{massa da amostra seca usada na pirólise}} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

$$\text{Rendimento bio - óleo seco} = \frac{\text{massa do biooleo}}{\text{massa da amostra seca usada na pirólise}} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

3.3.4 Extração da fase aquosa

A separação entre as fases orgânica e aquosa do bio-óleo foi realizada através da LLE. Foram utilizados tubos de ensaio contendo o bio-óleo bruto, onde foram adicionados 3 mL de diclorometano destilado. Após agitação em vortex, a fase orgânica ficou localizada na parte inferior do tubo. A fase aquosa foi separada e a fase orgânica foi considerada como o bio-óleo seco. Este procedimento foi realizado em triplicata.

As alíquotas obtidas com DCM foram misturadas e submetidas a um processo de retirada da umidade residual pela adição de sulfato de sódio anidro (ativado previamente em forno a 200°C por 12h) e filtração com papel filtro analítico. Após, a amostra foi colocada em um frasco âmbar, previamente pesado, e o solvente contido foi evaporado à temperatura ambiente até a concentração para posterior análise cromatográfica.

3.4 Separação dos compostos nitrogenados

3.4.1 Extração líquido-líquido

3.4.1.1 Equipamento

A LLE foi realizada por intermédio de um frasco de vidro encamisado, com volume de 4 mL, conectado a um banho termostático que manteve a temperatura constante. O frasco também foi acoplado a um agitador magnético. A Figura 9 apresenta uma fotografia do sistema completo de LLE composto por banho termostático, agitador + placa aquecedora e frasco de vidro encamisado.



Figura 9: Sistema completo da extração líquido-líquido (LLE) composto por banho termostático, agitador + placa aquecedora e frasco de vidro encamisado.

3.4.1.2 Preparo do modelo de combustível nitrogenado

Tendo em vista que bio-óleo é uma mistura complexa de compostos orgânicos, os experimentos da LLE foram realizados utilizando um modelo de combustível nitrogenado, procedimento semelhante ao adotado por outros autores apresentados na Tabela 2 (GABRIC et al., 2014; CHEN et al., 2014; FORTE et al., 2014; JIAO et al., 2015; VILAS et al., 2015; HIZZADIN et al., 2015; KRÓLIKOWSKA e KARPINSKA, 2015; ZHANG et al., 2017b; SALEH et al., 2018), que também avaliaram a remoção de compostos nitrogenados em outras matrizes complexas, como alcatrão, gasolina e diesel. O modelo preparado foi baseado no estudo de Zhang *et al.* (2017), utilizando tolueno como solvente, o indol e o carbazol, representando os compostos nitrogenados neutros, a acridina, como nitrogenado básico, além do naftaleno e o acenafteno como hidrocarbonetos aromáticos. Todos compostos estavam na mesma razão mássica.

3.4.1.3 Procedimento experimental

Foram colocados no frasco de vidro encamisado a quantidade fixa de 1 g do modelo de combustível nitrogenado e uma quantidade variada de [BMIM][HSO₄]. A

mistura foi agitada durante um determinado período de tempo para que atingisse o equilíbrio. O processo foi mantido a uma temperatura constante através do uso de um banho termostático com circulação forçada. Posteriormente, a agitação foi desligada e a mistura descansou por 1 hora para promover separação das fases. As duas fases foram recolhidas cuidadosamente e a fase superior (bio-óleo) foi analisada por GC/qMS.

Neste contexto, foram avaliadas as 3 variáveis independentes do processo: temperatura, quantidade do LI e o tempo de extração. Para isto foi desenvolvido um delineamento composto central rotacional (DCCR) de 2^3 , incluindo 6 ensaios nas condições axiais e 3 repetições no ponto central, totalizando 17 ensaios (RODRIGUES e IEMMA, 2014). A Tabela 4 apresenta os valores utilizados no planejamento experimental e a Tabela 5 apresenta a distribuição destes valores nos 17 ensaios.

Tabela 4: Valores utilizados no DCCR para as três variáveis.

Variáveis	Níveis				
	-1,68	-1	0	1	1,68
Temperatura (°C)	28,2	35	45	55	61,8
Quantidade IL (g)	0,16	0,5	1	1,5	1,84
Tempo de extração (min)	5	15	30	45	55

Tabela 5: Resumo dos ensaios realizados.

Ensaio	T(°C)	LI (g)	t(min)	Ensaio	T(°C)	LI (g)	t(min)
1	35	0,5	15	10	61,8	1	30
2	55	0,5	15	11	45	0,16	30
3	35	1,5	15	12	45	1,84	30
4	55	1,5	15	13	45	1	5
5	35	0,5	45	14	45	1	55
6	55	0,5	45	15	45	1	30
7	35	1,5	45	16	45	1	30
8	55	1,5	45	17	45	1	30
9	28,2	1	30				

3.4.1.4 Cálculo da eficiência extrativa e análise estatística dos dados

A performance do [BMIM][HSO₄] foi avaliada através do cálculo das eficiências extrativas individuais de alguns compostos nitrogenados contidos no modelo de combustível antes da extração utilizando a Equação 5.

$$EE = 100 \times \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde C_0 é a concentração original de determinado composto no modelo e C_f é a concentração final deste composto após o processo extrativo. Os dados de eficiência extrativa obtidos em cada um dos ensaios foram analisados estatisticamente por ANOVA (Análise de variância) ao nível de significância de 95% ($p < 0,05$) através do uso do software STATISTICA 10 (Stat Soft, Estados Unidos).

3.4.1.5 Aplicação na amostra real de bio-óleo

A melhor condição determinada através da análise estatística foi aplicada à amostra real de bio-óleo. A amostra de bio-óleo de borra de café passou por um processo de pré-tratamento, onde foi dissolvida em tolueno na razão mássica de 1:10 e passou por uma filtragem em lã de vidro. Este procedimento foi realizado para tornar o bio-óleo mais fluido e permitir a extração.

3.5 Análise cromatográfica: GC/qMS

Para a identificação dos compostos presentes nas amostras de bio-óleo e do modelo de combustível nitrogenado foi utilizado um cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de espectrometria de massas com analisador de massas do tipo quadrupolo (GC/qMS), modelo GC/qMS-QP 2010 Ultra, da Shimadzu (Japão). A coluna capilar utilizada foi uma DB-5 (poli-dimetil-siloxano com 5% de grupos fenila) com 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 μm de espessura de fase estacionária. Foi injetado 1 μL de cada amostra diluída em um solvente adequado, no modo de injeção *Splitless* (sem divisão de fluxo) ou *Split* (com divisão de fluxo) através de um injetor automático AOC 20i (Shimadzu, Japão).

Para a análise do bio-óleo as temperaturas do injetor e da interface foram mantidas a 300 °C. O gás de arraste foi o hélio (He) com pureza 99,999% com fluxo de 1 mL min⁻¹. O modo de análise adotado foi a varredura de espectro total para cada pico (SCAN) com uma faixa de 45 a 450 Daltons. A temperatura e rampa de aquecimento da análise foram baseados no trabalho anterior de Primaz (2014), que analisou o bio-óleo obtido a partir da borra residual de café. A análise iniciou a uma temperatura de

40 °C, com uma taxa de aquecimento de 3 °C min⁻¹, até 300 °C, e se manteve nesta temperatura por 10 minutos.

O modelo de combustível nitrogenado e os extratos do procedimento LLE com o líquido iônico também foram analisados visando a determinação do percentual de remoção de cada um dos compostos nitrogenados ao fim do processo. Para isto, foi necessário a construção de curvas de calibração visando a quantificação dos compostos de interesse. O modo de análise adotado foi o monitoramento de íons selecionados (SIM), com ênfase nos íons majoritários do indol (90 e 117), acridina (178 e 179) e carbazol (166 e 167). As temperaturas do injetor e da interface foram mantidas a 300 °C. A análise iniciou a 80 °C, com uma taxa de aquecimento a 5 °C min⁻¹ até atingir 210 °C. Após, a taxa de aquecimento desceu para 3 °C min⁻¹ até 235 °C e subiu novamente para 10 °C min⁻¹ até a temperatura final de 300 °C, a qual permaneceu por 10 minutos.

3.5.1 Validação do método de quantificação dos nitrogenados

A validação do método foi realizada de acordo com a linearidade, precisão, limites de detecção e quantificação.

3.5.1.1 Preparo das soluções padrão

As soluções padrão estoque de indol, acridina e carbazol foram preparadas pesando-se os compostos em frascos individuais e dissolvendo-os em tolueno na concentração de 4000 mg L⁻¹ em balões volumétricos de 5 mL. A mistura contendo os padrões foi preparada na concentração de 1300 mg L⁻¹. Todas as soluções foram guardadas em freezer à -18 °C, em frascos de vidro âmbar.

3.5.1.2 Linearidade e curva de calibração

A linearidade do método foi verificada através de injeções de solução padrão para obtenção da curva de calibração, através do método da calibração externa. A curva foi construída através de injeções de soluções padrão preparadas em tolueno, em duplicata, na faixa de 1 a 1300 mg L⁻¹. Foram utilizados, no mínimo, oito pontos de concentração, sendo as injeções realizadas em ordem crescente de concentração.

3.5.1.3 Precisão

A repetitividade do método foi avaliada através do desvio padrão relativo (RSD) ou coeficiente de variação (CV) das áreas dos picos cromatográficos. Foram realizadas oito injeções sucessivas de solução padrão de nitrogenados, na concentração de 100 mg L⁻¹.

3.5.1.4 Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ)

A determinação dos limites de detecção e quantificação instrumentais da curva analítica foram realizadas de acordo com o que preconiza a Conferência Internacional em Harmonização – ICH (do inglês, *International Conference on Harmonization*) e utilizaram as Equações 6 e 7.

$$LOD = 3,3 \times \frac{s}{S} \quad (\text{Equação 6})$$

$$LOQ = 10 \times \frac{s}{S} \quad (\text{Equação 7})$$

Onde *s* representa o desvio padrão da intersecção da curva analítica e *S* o coeficiente angular da curva.

3.5.2 Tratamento dos dados cromatográficos

Para o tratamento dos dados foi utilizado o software GCMS *Solution 2.6*TM (Shimadzu, Japão).

A identificação dos compostos foi realizada através de uma análise detalhada de cada componente, avaliando seu tempo de retenção, a similaridade, a área, o peso molecular, a fórmula, a estrutura e a função orgânica comparando com os espectros de massas e o banco de dados gerados pela biblioteca do equipamento. Nesta avaliação foram desconsiderados picos de solvente, picos de sangria de coluna e compostos não identificados pelo processamento do software quando comparados com a literatura. A confirmação dos compostos também foi realizada através da comparação dos índices de retenção com programação linear de temperatura (LTPRI) obtidos experimentalmente com àqueles reportados na literatura pelo Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST, do inglês *National Institute of Standards and Technology*) (NIST-MS Search 2.0). Para isso, injetou-se uma mistura de alcanos lineares (C₆-C₃₀)

e os cálculos utilizaram a equação de Van den Dool e Kratz reportada na revisão bibliográfica (Equação 1).

Alguns compostos para os quais não foram encontrados os seus respectivos índices de retenção, foram considerados tentativamente identificados desde que a correlação entre o espectro de massas dos compostos desconhecidos e a biblioteca do equipamento apresentasse um valor superior a 70% e que houvesse coerência entre a posição relativa deste composto com a posição de outros compostos similares a ele. Neste caso, a identificação apenas apontou a fórmula geral e o nome genérico, desconsiderando-se as posições das cadeias laterais. Como exemplo pode-se citar a identificação tentativa de um fenol com cadeia lateral de 5 átomos de carbono, que fica representado como C5-fenol, sem a definição da posição relativa dos 5 átomos de carbono laterais.

Também foi calculada a área percentual de cada composto presente na amostra em relação à área total dos compostos considerados, sendo o valor obtido considerado com indicador da concentração de cada composto na amostra analisada. Sabe-se que esta não é a forma absolutamente correta para esta determinação, mas serve como indicação dos compostos majoritários. A quantificação completa só é possível com a aquisição de padrões cromatográficos autênticos que permitam a validação da metodologia analítica e a construção de curvas analíticas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Extração do óleo vegetal da borra de café industrial

A extração do óleo vegetal teve o objetivo de reduzir o teor dos glicerídeos presentes na biomassa, favorecendo a qualidade do bio-óleo obtido após a pirólise. Os rendimentos dos processos de extração exaustiva por soxhlet do óleo vegetal presente na borra de café industrial através do uso de hexano como solvente foram de $5,2\% \pm 0,4$ de óleo. Este valor é menor do que o encontrado por alguns autores (VARDON *et al.*, 2013; FISCHER *et al.*, 2015), de cerca de 10%, porém esta diferença pode ser justificada pelo fato de a biomassa do presente trabalho ser oriunda diretamente do processo industrial de café solúvel, diferentemente da biomassa utilizada nos trabalhos acima citados, que provém de restaurantes.

O processo industrial do café solúvel utiliza como matéria prima o extrato aquoso de café torrado ou moído, que é desidratado a fim de se obter o produto final. Esta extração acontece através da passagem de água, em diversas colunas, com temperaturas variando entre 160 e 200 °C (DELGADO, 2008; AGROLINK, 2018). Já a temperatura da água utilizada para a extração do café em restaurantes é em torno de 100 °C. Desta forma, a borra de café residual do processo industrial quando submetida à temperaturas mais altas pode apresentar uma quantidade menor de lipídeos, pois parte destes devem ter sido convertidos em ácidos carboxílicos durante o processo extrativo.

4.1.1 Caracterização do resíduo sólido da extração em soxhlet

A análise termogravimétrica fornece informações importantes para a estimativa dos parâmetros cinéticos do processo de pirólise. A Figura 10 apresenta o termograma resultante da análise termogravimétrica da amostra após a extração do óleo vegetal.

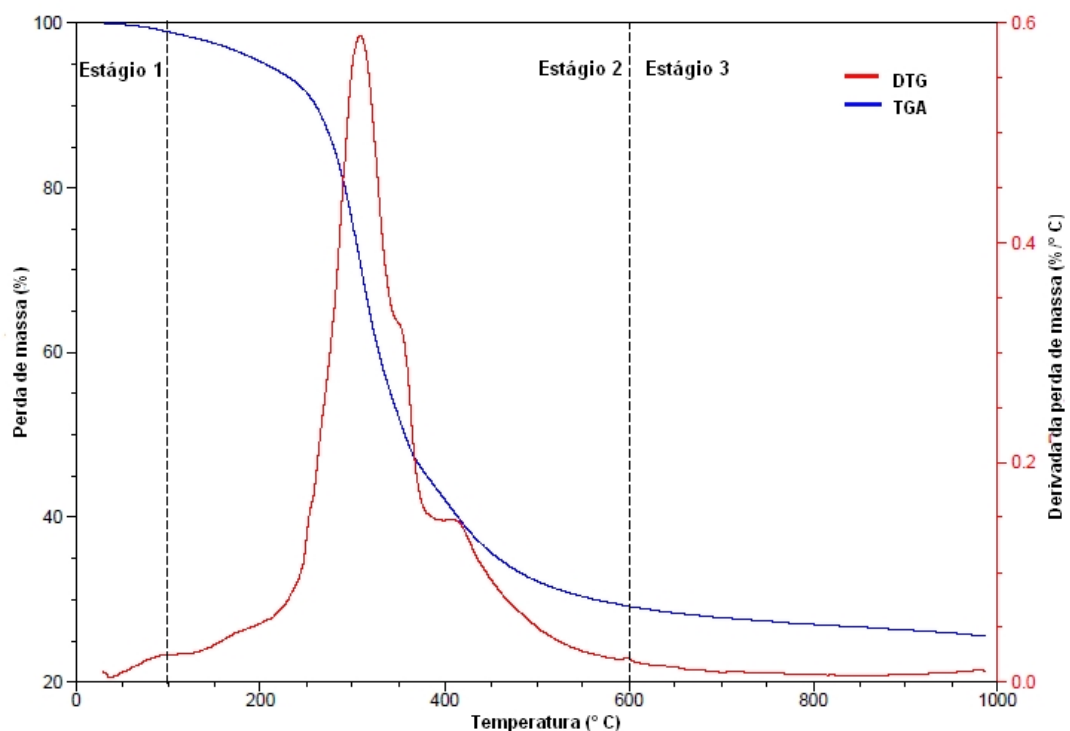


Figura 10: Termograma do resíduo sólido da extração por soxhlet.

No termograma é possível observar os três estágios principais de perda de massa. O primeiro estágio, que pode ser observado em temperaturas inferiores a 100 °C, pode ser atribuído a perda de água absorvida e correspondeu a cerca de 1%, menor

do que o teor de umidade da biomassa previamente determinado que foi de cerca de 3%. A perda de massa do primeiro estágio está abaixo do relatado por Bispo *et al.* (2016), entretanto este comportamento pode ser explicado devido à origem da amostra (processo industrial).

O segundo estágio, entre 100 °C e 600 °C, representa a perda de massa mais evidente da amostra, cerca de 70%. Nesta etapa ocorre a decomposição da hemicelulose e celulose, liberando uma grande variedade de voláteis. Como a decomposição térmica da hemicelulose ocorre a uma temperatura mais baixa, o fim do primeiro pico deste estágio é relacionado ao fim do estágio da sua decomposição, que acontece em 365 °C e representa cerca de 51% em peso da perda de massa da amostra. Enquanto a celulose, com temperaturas superiores de decomposição, é decomposta no segundo pico formado neste estágio, com temperatura aproximada de 400 °C, representando cerca de 19% de perda de massa. A estrutura da lignina, que se decompõe em uma grande faixa de temperatura (280–550 °C), não apresentou perda de massa evidente, o que indica uma possível contribuição para os picos de decomposição das outras duas estruturas (hemicelulose e celulose) e também para a massa final de sólidos, como já observado por KELKAR *et al.* (2015).

O terceiro estágio, que aconteceu em temperaturas acima de 600 °C e a uma taxa muito baixa de perda de peso, representa a formação do sólido carbonoso. Como o objetivo deste trabalho é o maior rendimento do produto líquido, pode-se sugerir que as pirólises sejam realizadas em temperaturas inferiores a 600 °C, confirmando os resultados de outros estudos (KELKAR *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2016; YANG *et al.*, 2016). Além disso, o alto teor de compostos voláteis e semi-voláteis indica que a biomassa é uma potencial fonte de compostos orgânicos gerados através de um processo termoquímico, como a pirólise.

O resíduo sólido da extração também foi submetido a uma análise por FTIR com a finalidade de vislumbrar os grupos funcionais presentes no mesmo e a Figura 11 apresenta o espectro resultante. No espectro, as bandas na região de 3200-3400 cm^{-1} correspondem as vibrações de estiramento de grupos funcionais de OH ou NH, correspondentes a ácidos carboxílicos, aminas, amidas e álcoois. As duas bandas estreitas na região de 2800-2975 cm^{-1} representaram as vibrações de maior intensidade e são atribuídas aos grupos metil e metileno. O estiramento vibracional da ligação C=O, característico de carbonila de lipídeos, ésteres e ácidos carboxílicos, pode ser observado na faixa entre 1700-1750 cm^{-1} . A região entre 1000 e 1100 cm^{-1} corresponde

aos grupos funcionais C-O, C=C e C-C-O e tem sido atribuída à estrutura da celulose, hemicelulose e lignina, de acordo com Lazzari et al. (2017). Este espectro e as representações de cada banda corroboram com os resultados encontrados por outros autores que analisaram a borra de café por FTIR (LI et al., 2014; PRIMAZ, 2014; YANG et al., 2016; MOUSTAFA et al., 2016). Portanto, estes resultados confirmam a presença de compostos nitrogenados e também a conservação de compostos ácidos e lipídeos, mesmo após a extração exaustiva por soxhlet.

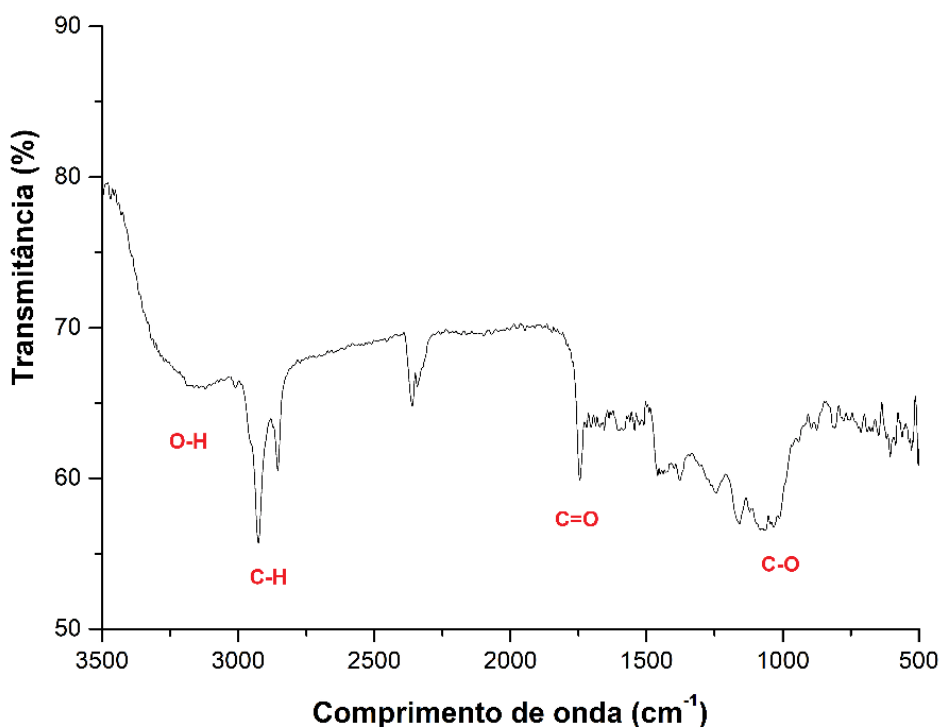


Figura 11: Espectro de Infravermelho (FTIR) do resíduo sólido da extração por soxhlet.

4.2 Pirólise

A Tabela 6 apresenta os rendimentos em massa (p/p) da pirólise da borra de café. O processo foi realizado em triplicata e o desvio padrão foi calculado.

Tabela 6: Rendimentos dos processos de pirólise da borra de café.

Experimentos	Fração aquosa (FA) (%)	Fração orgânica (FO) (%)	Bio-óleo (FA + FO) (%)	Biochar (%)	Gases + perdas (%)
1	22,87	6,67	29,53	25,78	44,69
2	22,49	5,25	27,74	25,83	46,43
3	24,89	6,33	31,22	23,68	45,10
Média	23,41	6,08	29,50	25,10	45,40
Desvio padrão relativo	5,52	12,13	5,90	4,89	2,01

Através destes resultados pode-se perceber que os valores de biochar estão condizentes com a literatura, que variam de 20-25% para condições experimentais similares (BOK *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2014b; LI *et al.*, 2014). Entretanto, rendimento médio da fração líquida (bio-óleo + água) de aproximadamente 30% ficou no limite inferior dos valores encontrados por outros autores que variam de 30-55% (NGO, 2015; KELKAR *et al.*, 2015; BISPO *et al.*, 2016). Uma das possíveis razões para este valor baixo talvez esteja relacionada às perdas no sistema de condensação e pela geração de coque, visto que a literatura relata rendimentos gasosos de 20-30% (VARDON *et al.*, 2013; KELKAR *et al.*, 2015), muito abaixo dos encontrados neste trabalho.

Estas perdas são relacionadas à soma dos gases do processo (CO, CO₂ e hidrocarbonetos leves CH₄ a C₄H₁₀) e também ao teor de coque formado. Não foi possível obter esses rendimentos isoladamente devido às limitações experimentais para a realização dessa quantificação, uma vez que o coque fica fortemente aderido às paredes internas do reator, dificultando sua retirada quantitativa.

Outra justificativa para o baixo rendimento líquido do processo pode estar relacionada ao fato da pirólise ter sido realizada com a biomassa após a extração dos lipídeos, o que gera uma quantidade bem menor de fração orgânica, mas de qualidade superior, quando comparada a pirólise da biomassa in natura.

4.2.1 Perfil cromatográfico do bio-óleo: GC/qMS

A Figura 12 apresenta o cromatograma do bio-óleo obtido através da pirólise da borra de café. A Tabela A.1 do Anexo A apresenta a lista completa dos compostos identificados na amostra, classificados de acordo com as classes químicas.

Foram identificados 115 picos, dos quais 109 foram confirmados através do índice de retenção (LPTRI). Apesar do número elevado de compostos encontrados, não foi possível a identificação de diversos picos devido a coeluições de compostos. Estas co-eluições geram um espectro de massas formado pela fragmentação de todos os compostos co-eluídos, dificultando a identificação. A Figura 13 apresenta a distribuição dos compostos identificados de acordo com a classe química a que pertencem, considerando o percentual de picos e composição percentual em área e a Figura 14 mostra os compostos majoritários encontrados no bio-óleo (área % > 1%)

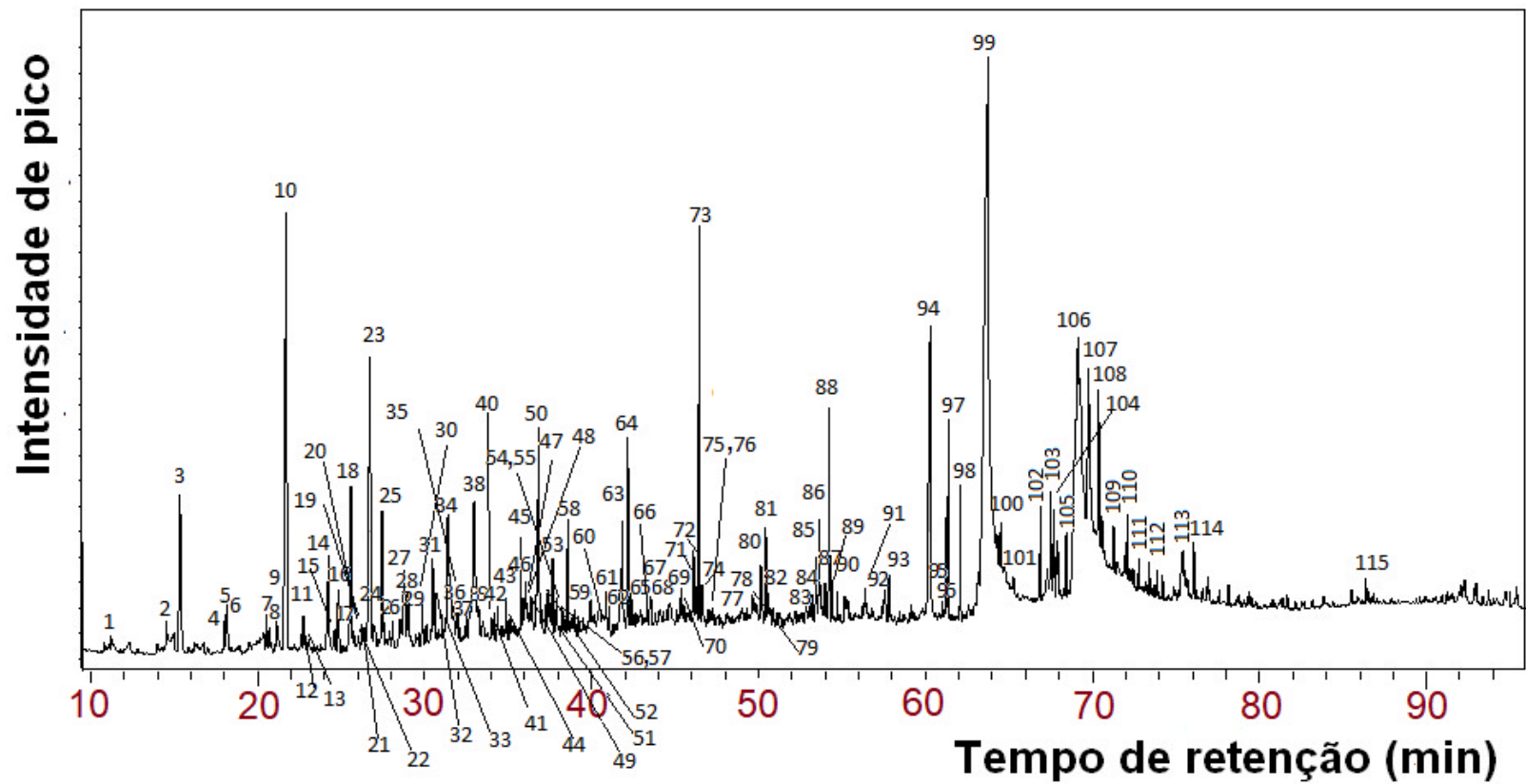


Figura 12: Cromatograma total de íons (GC/qMS modo SCAN) da amostra de bio-óleo da borra de café. Identificação dos picos na Tabela A.1 do anexo. Condições cromatográficas descritas na parte experimental.

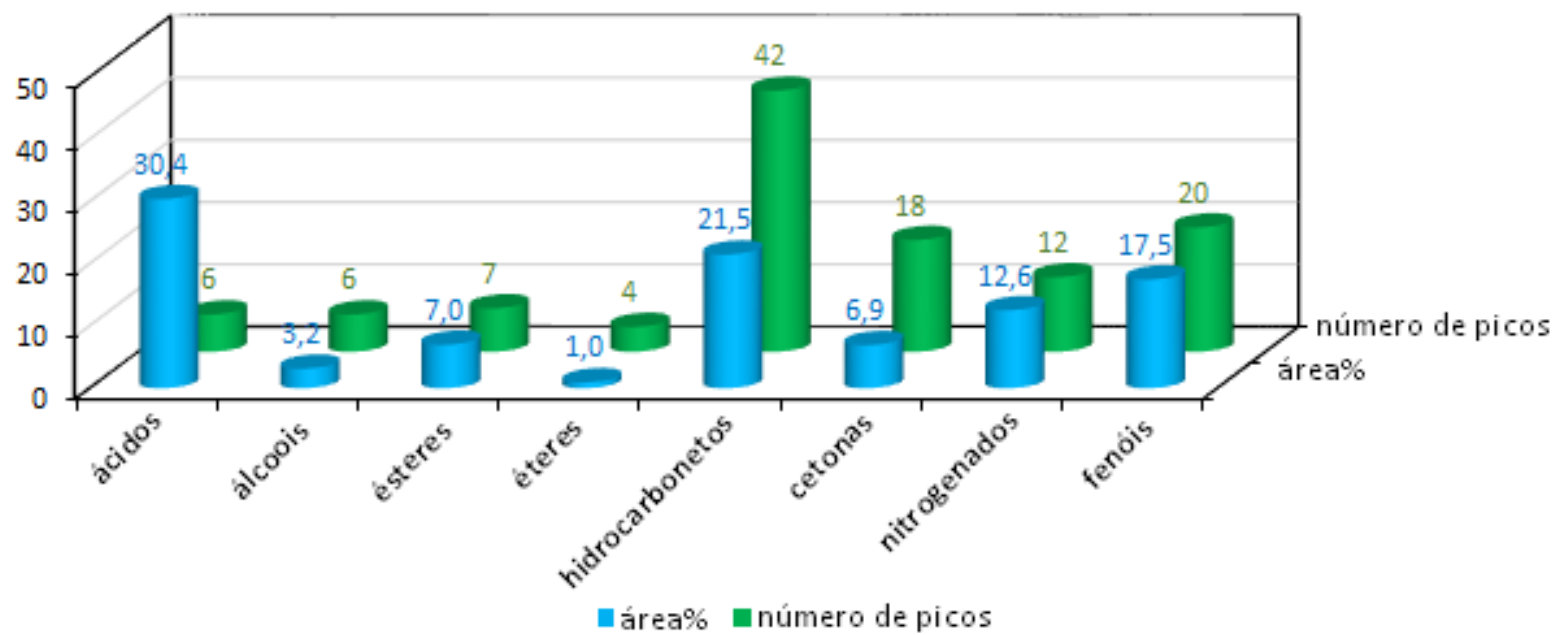


Figura 13: Distribuição das classes de compostos identificados no bio-óleo usando a área% e o número de picos.

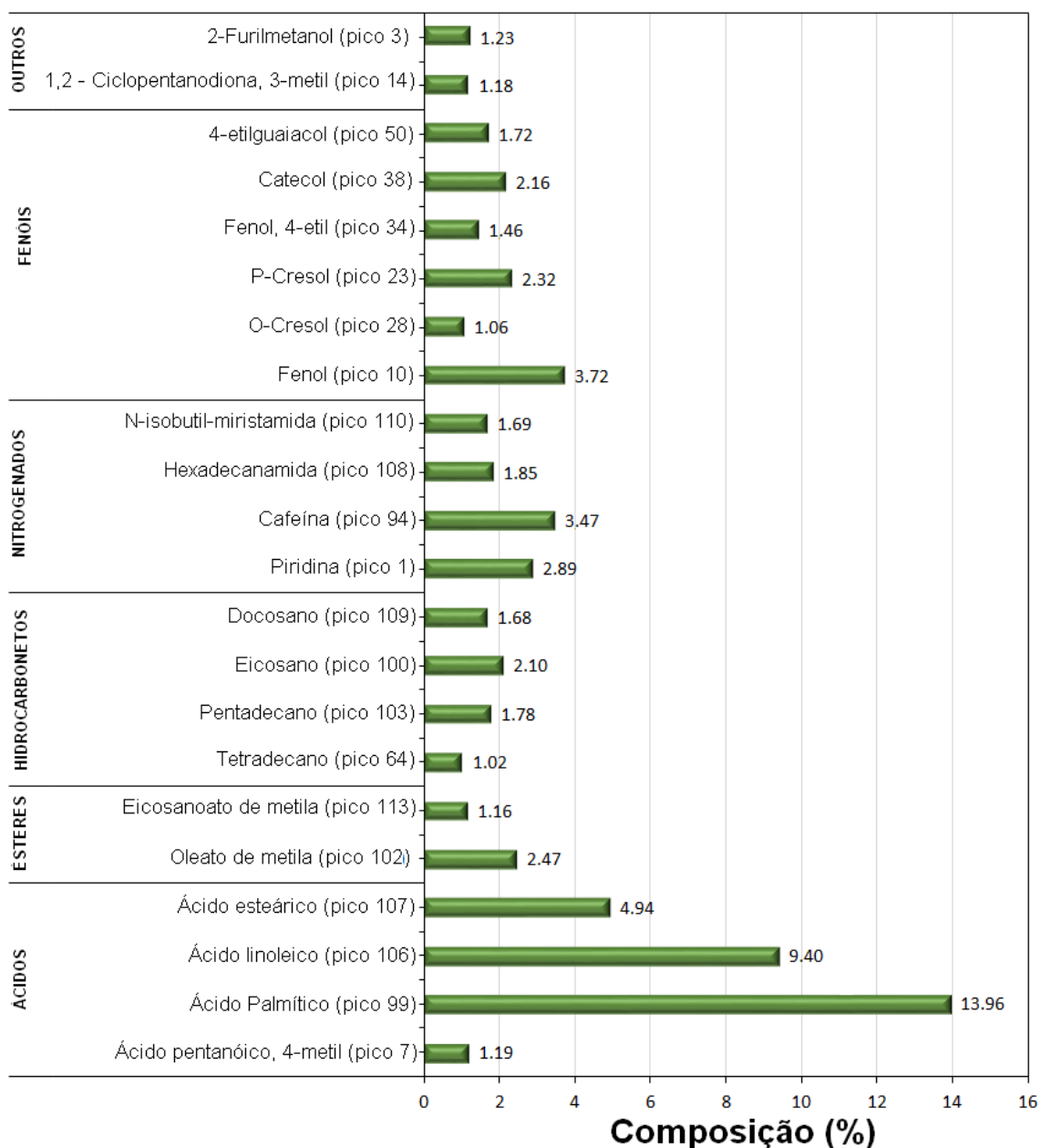


Figura 14: Compostos majoritários identificados no bio-óleo (área % > 1 %).

Percebe-se através da Figura 13 e da Figura 14 que, apesar da extração prévia dos lipídeos presentes na biomassa, a classe de compostos majoritária no bio-óleo ainda é a dos ácidos, mesmo sendo representada por um número inferior de picos. Isto acontece devido à grande presença dos ácidos palmítico e linoleico, os dois compostos de maior concentração na amostra, representando 13,96% e 9,4% em área, respectivamente. A presença majoritária destes compostos corrobora com os resultados de LI *et al.* (2014) e é considerada uma

desvantagem visando uma aplicação como biocombustível, devido ao fato de o bio-óleo se tornar corrosivo. Este fato indica que a extração inicial via Soxhlet, apesar de ser considerada exaustiva, na realidade não foi suficiente para a total retirada destes compostos. Outra consideração a ser feita é de que os glicerídeos, presentes na borra do café, já estivessem parcialmente decompostos gerando ácidos graxos livres os quais não seriam extraídos por Soxhlet, como elucidado na seção 4.1 deste trabalho.

Além dos ácidos, também foram encontrados teores relativamente elevados de hidrocarbonetos, que são de grande interesse para a indústria petroquímica. Além de poderem ser aplicados como biocombustíveis, podem ser utilizados na produção de polímeros (BARROS *et al.*, 2018). Também importantes para a produção de polímeros, o bio-óleo apresentou uma grande composição fenólica, com destaque para o fenol (3,72%), p-cresol (2,32%) e o catecol (2,16%). Contudo, somados aos ácidos e as cetonas, estes compostos caracterizam o bio-óleo com um teor elevado de oxigenados, reduzindo a sua qualidade para fins energéticos (YANG *et al.*, 2014b; NGO, 2015).

Além disso, foi encontrada uma elevada concentração de nitrogenados, incluindo a cafeína, piridina, indol e derivados de amidas e aminas. Essa composição nitrogenada, também relatada na literatura, é maior do que a normalmente encontrada no bio-óleo proveniente de outras biomassas (VARDON *et al.*, 2013) e é de presença indesejada, visando uma aplicação como biocombustível, uma vez que a combustão deles lança gases poluentes na atmosfera (FONTANIVE *et al.*, 2016). Por outro lado, os compostos nitrogenados têm grande importância na indústria farmacêutica e agroquímica (DA SILVA *et al.*, 2014; FENG *et al.*, 2015; DEY *et al.*, 2016; HUANG *et al.*, 2017; PAN *et al.*, 2017; LIAO *et al.*, 2017; JI *et al.*, 2018).

4.3 Extração dos nitrogenados

4.3.1 Análise Cromatográfica do modelo e das extrações

4.3.1.1 Parâmetros de Mérito: Linearidade, Curva de Calibração, Precisão, Limites de Detecção (LOD) e Quantificação (LOQ) Instrumentais

Os resultados obtidos para os parâmetros de linearidade e curva de calibração estão sumarizados na Tabela 7. Enquanto o Anexo B apresenta as curvas de calibração para o indol (Figura B.1), acridina (Figura B.2), carbazol (Figura B.3) e o cromatograma de íons selecionados (Figura B.4), ilustrando a separação destes compostos para a amostra de 700 ppm da curva analítica.

Tabela 7: Parâmetros da curva analítica.

Analito	Linearidade (mg L ⁻¹)	R ²	a	b	Repetitividade (CV)	LOD	LOQ
Indol	1-1200	0,996	50985	843819	14,83	3,19	9,66
Acridina	1-1300	0,996	39124	231427	14,97	8,09	24,50
Carbazol	1-1300	0,994	42527	-198048	15,12	8,04	24,37

De acordo com a Tabela 7 o método proposto para a quantificação destes compostos revelou excelente relação linear, visto que os coeficientes de correlação (R²) ficaram entre 0,9938 e 0,9960. Segundo a ANVISA (2003), os valores mínimos aceitáveis para o coeficiente de correlação devem ser de 0,99. Além disso, o método se mostrou repetitivo, tendo em vista que os valores obtidos para repetibilidade ficaram abaixo de 20% (RIBANI *et al.*, 2004).

Os LOD instrumentais variaram de 3,19 a 8,09 % e os LOQ instrumentais de 9,66 a 24,5 % para o indol e acridina, respectivamente. Estes valores podem ser considerados satisfatórios para o indol e o carbazol, já que as amostras a serem quantificadas não chegaram a concentrações muito baixas. Entretanto, no caso da acridina os LOD e LOQ ficaram muito próximos das concentrações encontradas nas amostras do modelo, sugerindo uma remoção completa da presença de acridina do modelo.

4.3.1.2 Quantificação dos compostos nitrogenados no modelo e após as extrações

Após a validação do método cromatográfico, o mesmo foi utilizado para a quantificação em mg L⁻¹ dos compostos nitrogenados presentes no modelo de combustível original e após as extrações. A Tabela 8 apresenta a quantificação do indol, acridina e carbazol nestas amostras e também a eficiência de remoção de cada um dos 17 ensaios da extração LLE com o uso do [BMIM][HSO₄], calculados a partir da Equação 5.

Tabela 8: Quantificação e eficiência de remoção do indol, carbazol e acridina presentes no modelo de combustível nitrogenado.

Ensaio	Quantificação			Eficiência extrativa		
	Indol (mg L ⁻¹)	Carbazol (mg L ⁻¹)	Acridina (mg L ⁻¹)	Indol (%)	Carbazol (%)	Acridina (%)
Ext 1	240,16	436,63	23,87	77,92	66,35	97,94
Ext 2	349,82	706,98	29,33	67,83	45,52	97,47
Ext 3	327,51	731,74	23,33	69,88	43,61	97,98
Ext 4	419,20	627,08	32,60	61,45	51,68	97,18
Ext 5	184,81	427,58	23,11	83,01	67,05	98,00
Ext 6	236,88	521,21	27,54	78,22	59,84	97,62
Ext 7	266,39	663,55	15,87	75,50	48,87	98,63
Ext 8	343,90	491,17	5,07	68,38	62,15	99,56
Ext 9	242,66	508,21	25,42	77,68	60,84	97,80
Ext 10	319,93	721,26	38,42	70,58	44,42	96,68
Ext 11	153,30	219,01	4,36	85,90	83,12	99,62
Ext 12	367,41	481,29	5,63	66,21	62,91	99,51
Ext 13	320,57	588,83	10,66	70,52	54,63	99,08
Ext 14	180,08	403,04	33,15	83,44	68,94	97,14
Ext 15	159,70	427,39	18,95	85,31	67,07	98,36
Ext 16	121,86	336,37	22,94	88,79	74,08	98,02
Ext 17	132,75	290,87	31,19	87,79	77,59	97,31
Modelo	1087,43	1297,70	1157,27	-	-	-

4.3.2 Análise estatística dos resultados de extração

Através dos resultados do planejamento experimental foi possível a realização da análise de variância (ANOVA), avaliar o efeito das variáveis através do gráfico de pareto e construir as superfícies de resposta.

4.3.2.1 Remoção do indol

A Tabela 9 apresenta os dados da ANOVA para a eficiência de extração do indol presente no modelo de combustível. Através dela percebe-se que todas as variáveis lineares e quadráticas foram estatisticamente significativas ao nível de 5% de significância ($p < 0,05$), sendo que a quantidade de LI (g) e a temperatura ($^{\circ}\text{C}$) foram as variáveis mais significativas, como mostra o gráfico de pareto (Figura 15). A análise estatística dos dados obteve um R^2 de 0,9603, o que indica que o modelo é altamente confiável objetivando a determinação das melhores condições do processo.

Tabela 9: ANOVA dos resultados de eficiência de remoção do indol.

	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Médias quadradas	F	p
(1)Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)(L)	131,493	1	131,4933	40,9620	0,0236
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)(Q)	298,605	1	298,6052	93,0196	0,0106
(2)LI (g)(L)	308,207	1	308,2067	96,0106	0,0103
LI (g)(Q)	224,728	1	224,7279	70,0058	0,0140
(3)Tempo (min)(L)	181,219	1	181,2190	56,4522	0,0173
Tempo (min)(Q)	194,594	1	194,5941	60,6187	0,0161
1L por 2L	0,056	1	0,0561	0,0175	0,9069
1L por 3L	5,462	1	5,4615	1,7013	0,3220
2L por 3L	1,073	1	1,0731	0,3343	0,6216
Falta de ajuste	38,446	5	7,6892	2,3953	0,3203
Erro puro	6,420	2	3,2101		
Total	1130,259	16			

Na Figura 15 o valor negativo da estimativa de efeito indica que o aumento no valor desta variável causa um decréscimo na performance de remoção de indol do modelo. Segundo Zhang *et al.* (2018), o uso de temperaturas muito altas em processos de extração com líquidos iônicos que tenham ponto de fusão próximo da temperatura ambiente, como o [BMIM][HSO₄] (SOLVIONIC, 2019), não são favoráveis ao processo devido ao aumento da solubilidade do indol no solvente do modelo, dificultando a sua remoção.

A partir destes resultados também foi possível a construção das superfícies de respostas e curvas de contorno que auxiliam no melhor entendimento da influência das variáveis no processo. A Figura 16 apresenta as superfícies de resposta e curvas de contorno para a remoção do indol relacionando as variáveis estudadas no processo.

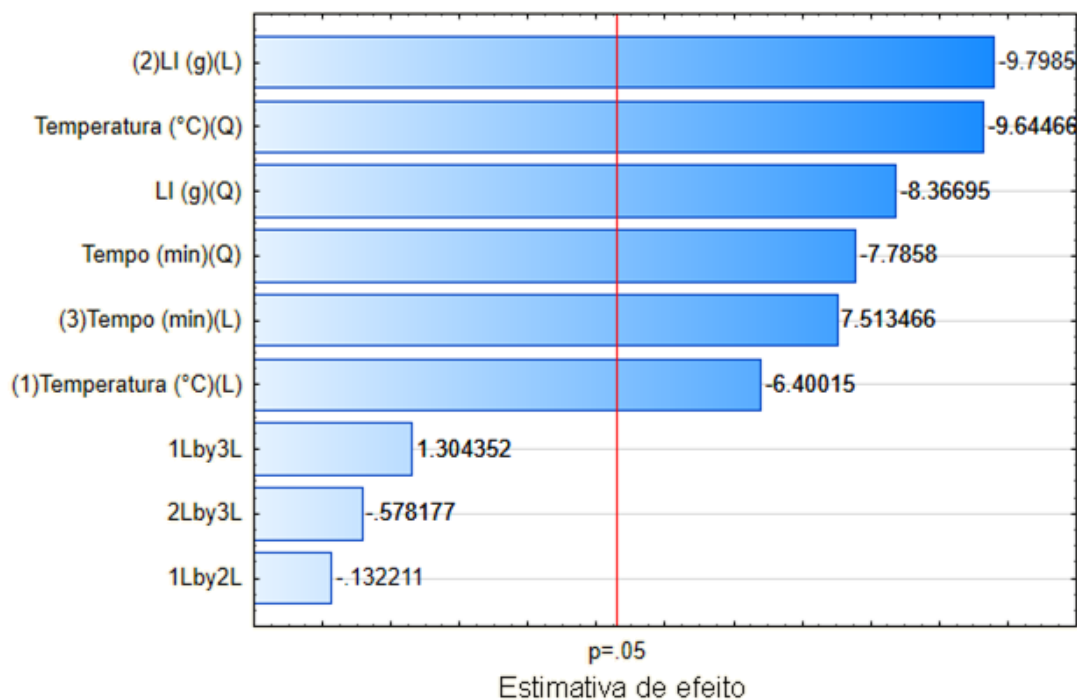


Figura 15: Gráfico de Pareto da estimativa dos efeitos das variáveis para a remoção do indol.

Por meio da Figura 16 pode-se inferir que os melhores resultados de extração do indol aconteceram nas temperaturas entre 38 e 45 °C. Além disso, a quantidade de LI que favoreceu a extração do indol no processo foi entre 0,5 e 1 g, ou seja, entre as razões de 1:2 e 1:1 do modelo e líquido iônico. Jiao *et al.* (2015) sugeriu a razão de 1:1 e a temperatura de 40 °C onde encontrou uma eficiência máxima de 91% de remoção do indol de um modelo de combustível utilizando o [BMIM][BF₄], valor próximo do encontrada no presente trabalho que foi de 88,79% nas mesmas condições de razão modelo:LI e temperatura de 45 °C. Os melhores tempos de extração situaram-se entre 30 e 45 minutos, corroborando com Zhang *et al.* (2017) e Zhang *et al.* (2018) ao extraírem o indol de um modelo de alcatrão utilizando [BMIM][Cl], [EMIM][TFA], [EMIM][TOS], [BPY][Cl] e [BMPYRR][Cl].

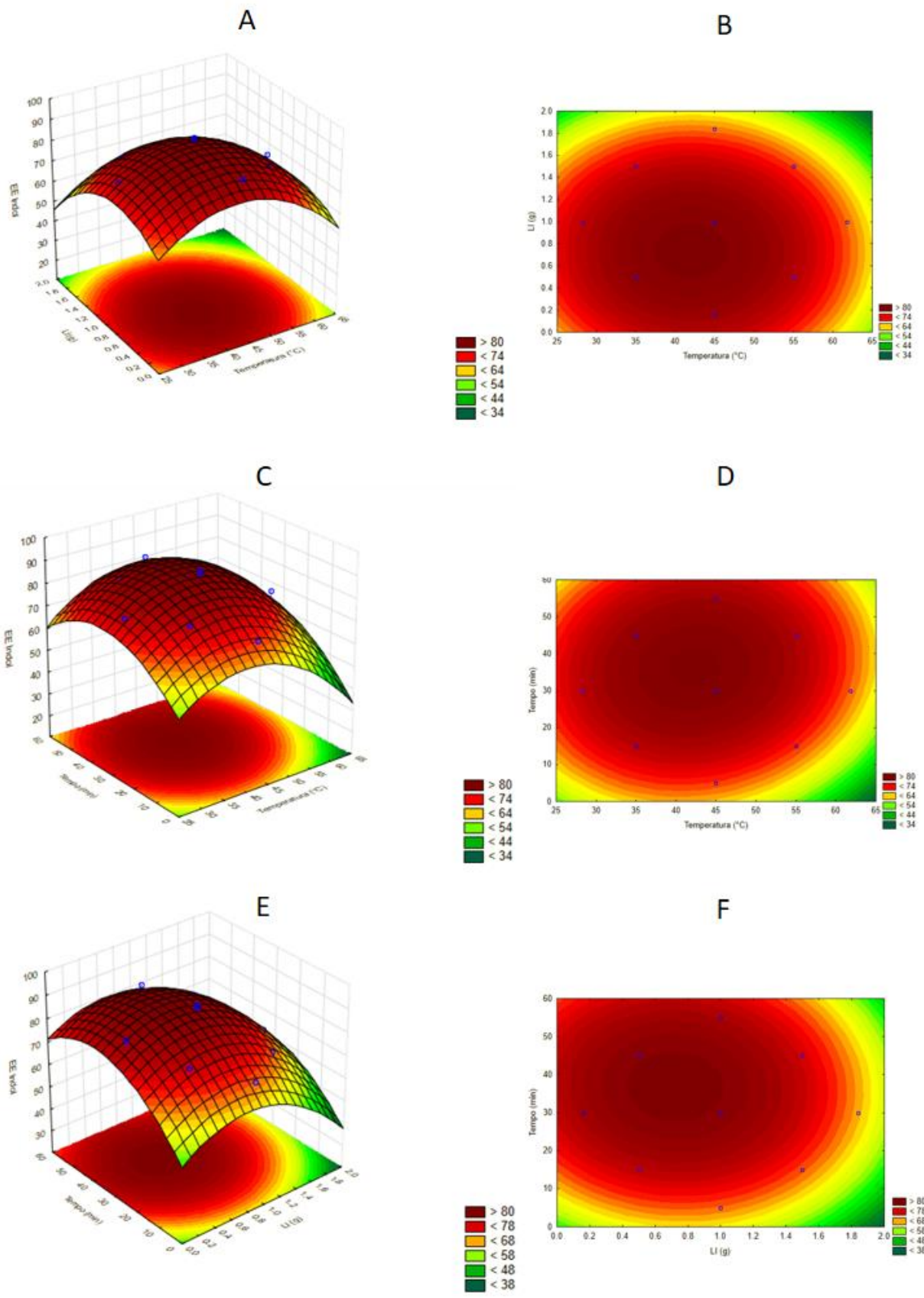


Figura 16: Superfícies de resposta e curvas de contorno, respectivamente, para as variáveis do processo: (a) e (b) LI x temperatura; (c) e (d) tempo x temperatura; (e) e (f) tempo x LI.

4.3.2.2 Remoção do carbazol

A Tabela 10 apresenta a ANOVA dos resultados de EE do carbazol presente no modelo de combustível utilizando [BMIM][HSO₄]. O valor do R² de 0,8853 sugere que o modelo é adequado para avaliar o comportamento das variáveis frente a remoção do carbazol. Percebe-se na Tabela 10 que a única variável significativa ao nível de 5% de significância (p<0,05) foi o termo quadrático da temperatura. A Figura 17 apresenta o gráfico de pareto, o qual mostra que o aumento da variável temperatura prejudica o processo extrativo do carbazol. Este comportamento também foi observado por Chen *et al.* (2014) ao extrair o carbazol de um combustível modelo utilizando [BMIM][Cl/ZnCl₂]. De forma similar ao estudo do indol e levando em consideração que o termo quadrático da temperatura foi o único significativo para o resultado final, a Figura 18 apresenta a superfície de resposta e a curva de contorno para a interação da variável temperatura com quantidade de LI e tempo.

A partir das superfícies de resposta e curvas de contorno apresentadas na Figura 18 pode-se inferir que os melhores resultados de extração podem ser obtidos em faixas medianas de temperatura, variando entre 35 e 45 °C. Além disso, percebe-se a baixa influência das outras duas variáveis frente a eficiência de remoção do carbazol, corroborando com Chen *et al.* (2014). Neste caso recomenda-se a utilização dos mesmos valores relevantes para a remoção do indol (razão mássica 1:1 de LI para o modelo e tempo de extração de 30 minutos), que chegaram a uma eficiência máxima de remoção de 77,59%.

Tabela 10: ANOVA dos resultados de eficiência de remoção do carbazol.

	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Médias quadradas	F	p
(1)Temperatura (°C)(L)	86,100	1	86,1000	3,0012	0,2253
Temperatura (°C)(Q)	824,698	1	824,6982	28,7467	0,0331
(2)LI (g)(L)	323,151	1	323,1511	11,2642	0,0785
LI (g)(Q)	20,026	1	20,0264	0,6981	0,4913
(3)Tempo (min)(L)	219,922	1	219,9216	7,6659	0,1094
Tempo (min)(Q)	321,897	1	321,8975	11,2205	0,0787
1L por 2L	304,922	1	304,9215	10,6287	0,0826
1L por 3L	44,321	1	44,3211	1,5449	0,3398
2L por 3L	0,063	1	0,0630	0,0022	0,9669
Falta de ajuste	194,800	5	38,9601	1,3580	0,4755
Erro puro	57,377	2	28,6884		
Total	2198,415	16			

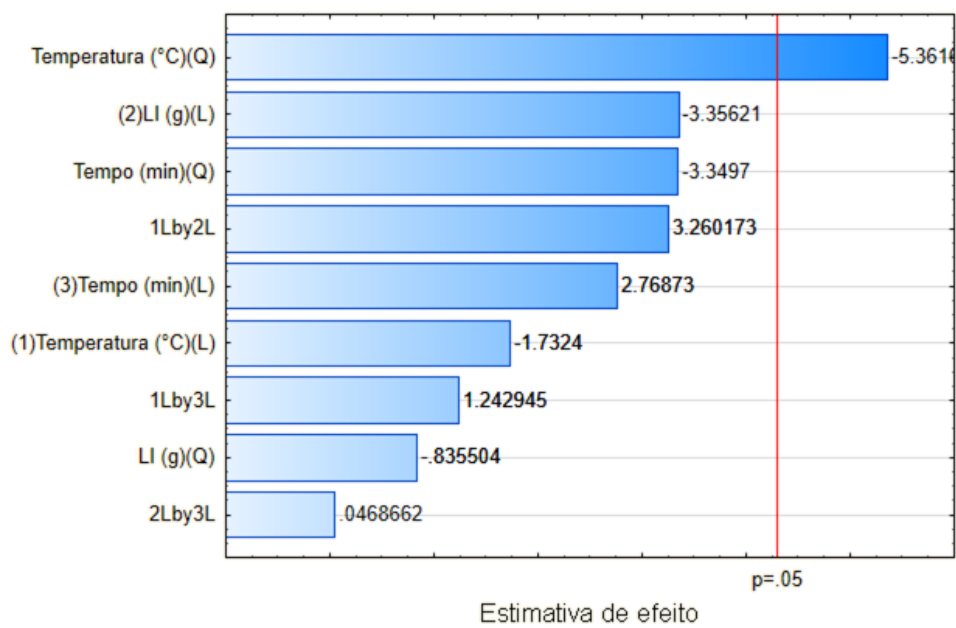


Figura 17: Gráfico de Pareto para a estimativa de efeito das variáveis estudadas para remoção do carbazol.

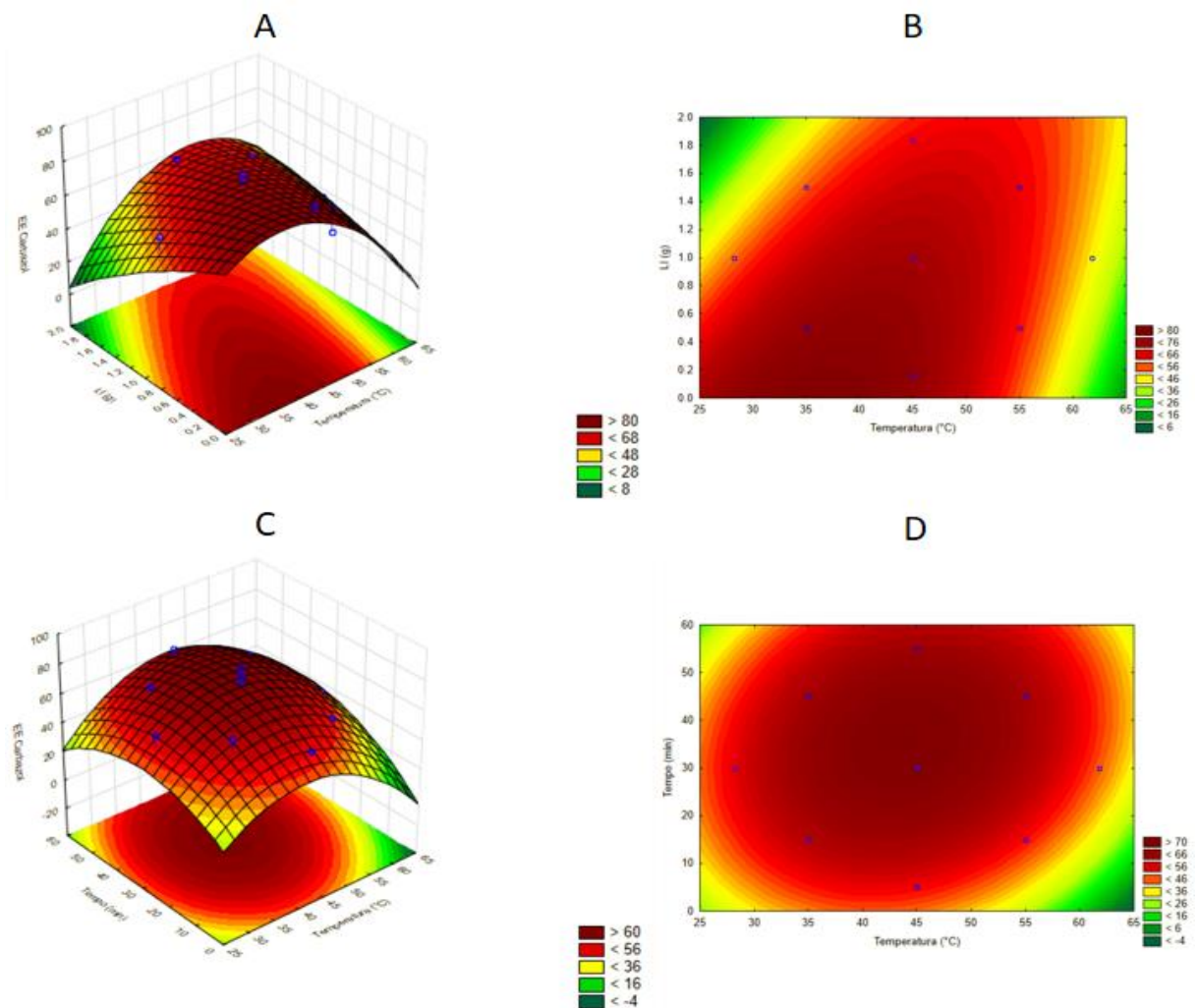


Figura 18: Superfícies de resposta e curvas de contorno, respectivamente, para a eficiência de remoção do carbazol: (a) e (b) LI x temperatura; (c) e (d) tempo x temperatura.

4.3.2.3 Remoção da acridina

Tendo em vista que os resultados encontrados na Tabela 8 para a remoção da acridina foram todos próximos do LOQ e indicaram uma remoção completa da acridina presente no modelo, sugeriu-se a repetição dos experimentos na melhor condição encontrada para os outros compostos, indol e carbazol.

4.3.2.4 Avaliação do processo completo

A análise estatística dos resultados de EE para o indol, carbazol e acridina do modelo de combustível nitrogenado obtidos através do planejamento experimental descrito na Tabela 4 possibilitou a avaliação das melhores condições para cada caso específico. Entretanto, objetivando a integração do processo sugere-se que o ensaio que obteve as melhores condições foi o do ponto central, com temperatura de 45 °C, 1:1 de razão mássica de modelo e LI e 30 minutos de tempo de extração. A Tabela 11 resume as EE obtidas nestas condições para os 3 compostos em estudo.

Tabela 11: Resumo das EE obtidas para o indol, carbazol e acridina nas condições de 45 °C, 1:1 de razão (p/p) de modelo e [BMIM][HSO₄] e 30 minutos de extração.

Experimento	EE Indol (%)	EE Carbazol (%)	EE Acridina (%)
15	85,31	67,07	98,36
16	88,79	74,08	98,02
17	87,79	77,59	97,31

4.3.3 Aplicação da condição otimizada na amostra real de bio-óleo

A melhor condição obtida através do planejamento experimental utilizando o modelo de combustível nitrogenado foi aplicada ao bio-óleo, após sofrer um processo de pré-tratamento descrito na metodologia. Após a realização do processo de extração não foi possível se observar a separação das fases entre o bio-óleo e o líquido iônico, como mostra a Figura 19 (a). Diante disto, foi recolhida uma fração (fração 1), na parte superior, em quantidade equivalente a presença de bio-óleo e analisada por GC/qMS. Além disso, foi adicionado tolueno ao sistema na mesma quantidade retirada na fração 1 anteriormente. O

sistema foi mantido em agitação por 30 minutos e posteriormente foi possível se observar a separação de fases. A Figura 19 (b) apresenta a fotografia do sistema após a separação das fases. A fração superior (fração 2) foi recolhida e analisada cromatograficamente.

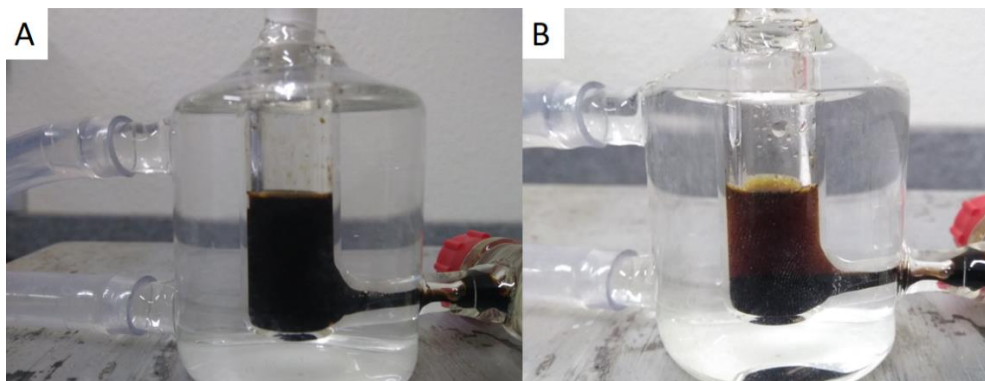


Figura 19: (a) Sistema no momento da retirada da Fração 1 e no (b) momento da retirada da fração 2.

A análise por GC/qMS da fração 1 revelou uma grande quantidade do LI e alguns compostos do bio-óleo, evidenciando que a primeira etapa do experimento não foi suficiente para a separação das fases. Já a análise da fração 2 apresentou um perfil similar ao bio-óleo pré-extraído. A Figura 20 apresenta a comparação em área% dos compostos nitrogenados encontrados no bio-óleo original pós-tratamento e na fração 2 retirada após a LLE (extrato) e a Tabela 12 apresenta a identificação destes compostos. Além disso, a Figura 21 mostra as fórmulas estruturais dos compostos nitrogenados na Figura 20 e Tabela 12.

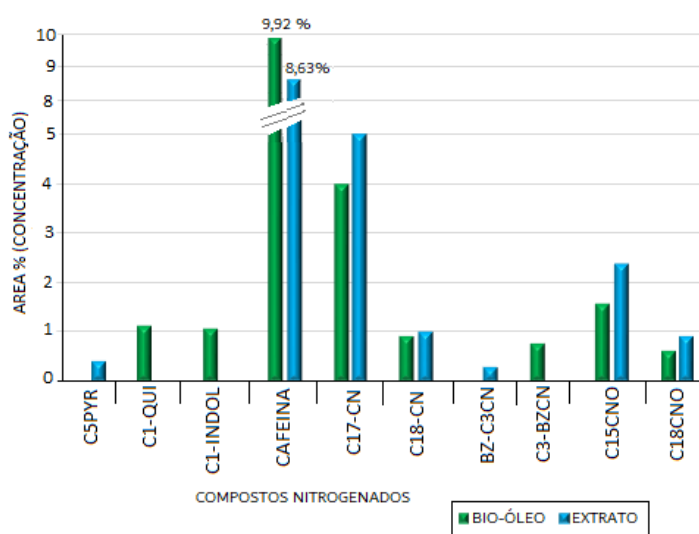


Figura 20: Distribuição em área % dos compostos nitrogenados encontrados no bio-óleo pós tratamento e na fração 2 pós LLE (extrato).

Tabela 12: Identificação dos compostos apresentados na Figura 20.

Abreviatura	Composto	Fórmula	Identificação	Composição(%)	
				BO	Extrato
C5PYR	Dihidro-dimetil-ciclopentapirazina	C ₉ H ₁₂ N ₂	LPTRI	n.d.	0,43
C1-QUI	Metil-dihidroquinolina	C ₁₀ H ₁₁ N	MS	1,14	n.d.
C1-INDOL	3-Metil-Indol	C ₉ H ₉ N	LPTRI	1,09	n.d.
CAFEINA	Cafeína	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	LPTRI	9,92	8,63
C17-CN	Heptadecanenitrila	C ₁₆ H ₃₃ CN	MS	3,99	5,03
C8-CN	Octadecanenitrila	C ₁₇ H ₃₅ CN	MS	0,92	1,02
BZ-C3CN	Benzeno-propanonitrila	C ₆ H ₅ -C ₂ H ₄ CN	LPTRI	n.d.	0,31
C3-BZCN	C3-benzonitrila	C ₉ H ₁₁ -CN	MS	0,77	n.d.
C16CNO	Hexadecanamida	C ₁₅ H ₃₀ CONH ₂	LPTRI	1,59	2,40
C19CNO	Nonadecanamida	C ₁₈ H ₃₆ CONH ₂	LPTRI	0,64	0,92

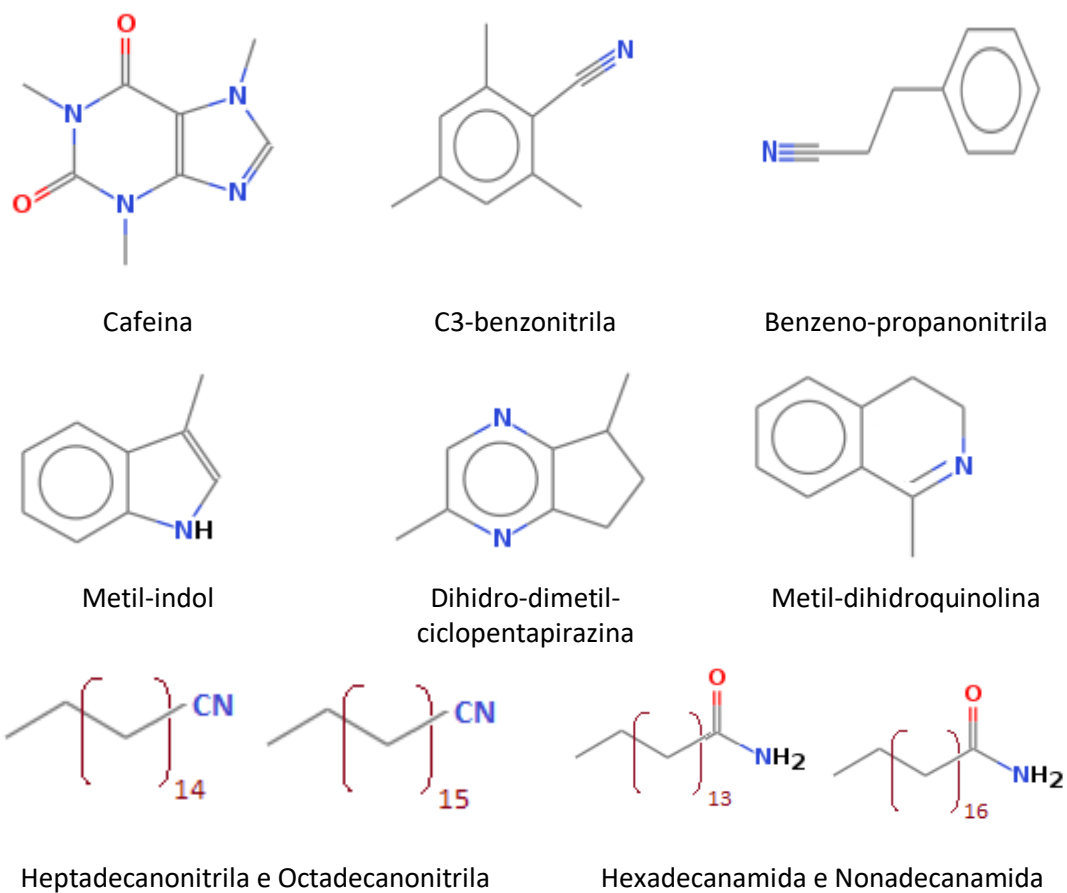


Figura 21: Fórmulas estruturais dos compostos nitrogenados apresentados na Figura 20 e na Tabela 12.

Através da Figura 20 e da Tabela 12 percebe-se a remoção completa de alguns compostos nitrogenados, como o 3-metilindol, metil-dihidroquinolina e C3-benzonitrila, como também a remoção parcial de outros compostos, com ênfase para a cafeína que teve seu teor reduzido em cerca de 13% após a

extração. Por outro lado, a dihidro-dimetil-ciclopentapirazina foi identificada somente após a extração e, além disso, foi observada um aumento dos picos referentes as amidas e nitrilas. A Figura 22 apresenta a distribuição das classes químicas identificadas no bio-óleo e no extrato em relação ao número de compostos (A) e a composição percentual (B).

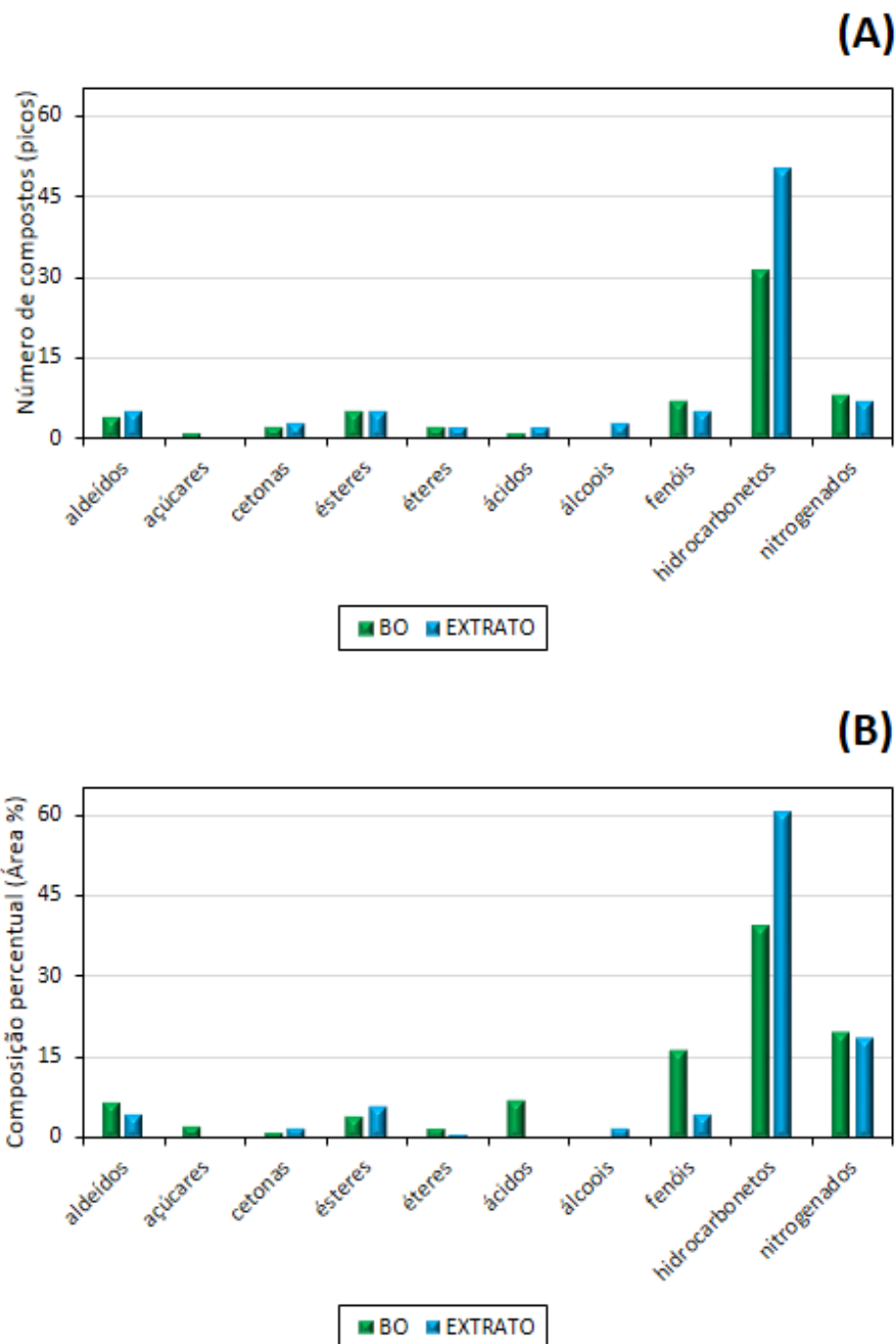


Figura 22: Distribuição das classes químicas no bio-óleo e no extrato. (A) número de compostos e (B) composição percentual (área %).

Percebe-se através da Figura 22 que, apesar da identificação de novos compostos nitrogenados e a intensificação das nitrilas e amidas, o teor total desta classe de compostos obteve uma leve redução de cerca de 7%. Além disso, foi observada a redução da presença de compostos oxigenados e a remoção total de ácidos, o que é de extrema importância visando a aplicação do bio-óleo como biocombustível (YANG *et al.*, 2014b; NGO, 2015). Neste contexto, também foi identificada a presença majoritária de hidrocarbonetos, promovendo da mesma forma o uso deste bio-óleo, após a LLE, na indústria dos biocombustíveis (BARROS *et al.*, 2018).

5. CONCLUSÕES

Este trabalho teve o objetivo de investigar o potencial uso do hidrogênio sulfato de 1-butil-3-metilimidazólio na separação de compostos nitrogenados presentes no bio-óleo proveniente da pirólise de resíduo industrial da produção de café solúvel. O rendimento líquido obtido da pirólise ficou nos limites inferiores dos reportados na literatura para a mesma biomassa, o que pode estar associado a altas perdas no sistema e também a extração de parte dos lipídeos da biomassa in natura, o que diminui o teor de líquido ao final do processo. A análise cromatográfica do bio-óleo indicou uma presença majoritária de ácidos e outros compostos oxigenados, mesmo após a extração dos lipídeos. Tais compostos são indesejados visando uma aplicação do bio-óleo como biocombustível.

Os experimentos utilizando o modelo de combustível nitrogenado revelaram uma influência significativa das variáveis temperatura, razão mássica entre [BMIM][HSO₄] e modelo e tempo na EE do indol, chegando ao valor máximo de 88,79%. Para o carbazol somente a temperatura teve uma influência significativa estatisticamente, e a melhor EE foi de 77,59 %. Já para a acridina todos os experimentos chegaram a uma extração próxima do 100%. A melhor condição encontrada foi a de 45 °C, razão mássica 1:1 e 30 minutos de tempo de extração.

As melhores condições experimentais encontradas no modelo foram aplicadas a amostra real de bio-óleo e foram encontradas dificuldades na

visualização da separação das fases da LLE. A primeira fração recolhida revelou uma presença majoritária de líquido iônico no bio-óleo, evidenciando a não separação das fases. Após a adição de tolueno ao sistema, foi recolhida uma segunda fração onde foram identificadas reduções no teor de compostos nitrogenados e fenólicos de cerca de 7 e 71%, respectivamente, como também uma remoção completa dos ácidos. Além disso, foi identificado um aumento na área percentual de hidrocarbonetos de cerca de 35%. Estas mudanças confirmam o potencial do [BMIM][HSO₄] na remoção de compostos nitrogenados, além do uso do bio-óleo extraído como biocombustível, visto que a utilização do líquido iônico no processo extrativo promoveu uma redução nos compostos oxigenados e uma intensificação dos hidrocarbonetos presentes na amostra real de bio-óleo.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar outras técnicas de extração dos lipídeos presentes na biomassa da borra de café visando a minimização dos compostos ácidos presentes no bio-óleo.
- Desenvolver uma metodologia eficiente de pré-tratamento que possibilite a separação das fases na ELL entre o bio-óleo e o líquido iônico.
- Testar e avaliar outros líquidos iônicos para remoção de compostos nitrogenados presentes em uma amostra real de bio-óleo.

7. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

- Artigo completo publicado em periódico internacional:

KRAUSE, M. C; MOITINHO, A. C; FERREIRA, L. F. R; RANYERE, L. S; KRAUSE, L. C; CARAMÃO, E. B. Production and characterization of the bio-oil obtained by the fast pyrolysis of spent coffee grounds of the soluble coffee industry. Journal of the Brazilian Chemical Society, n.d.

- Trabalhos apresentados em eventos internacionais e nacionais

(autor e co-autor):

KRAUSE, M. C; CELESTINO, A. O; MOITINHO, A. C; SCHNEIDER, J. K; CARAMÃO, E. B. Produção de bio-óleo a partir da pele de prata do café e sua caracterização via cromatografia bidimensional abrangente acoplada a espectrometria de massas com analisador quadrupolar (GCxGC/qMS). III CONEPETRO – Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis e V Workshop de Engenharia de petróleo, Salvador, Brasil, 2018.

MOITINHO, A. C; KRAUSE, M. C; SCHNEIDER, J. K; KRAUSE, L. C; CARAMÃO, E. B. Caracterização do óleo extraído da borra de café para aplicação como biodiesel. III CONEPETRO – Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis e V Workshop de Engenharia de petróleo, Salvador, Brasil, 2018.

REFERÊNCIAS

- ABDELHAMID, H. N. Ionic liquids for mass spectrometry: Matrices, separation and microextraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 77, p. 122-138, 2016.
- AGROLINK. Café solúvel e saboroso. Disponível em: <https://www.agrolink.com.br/colunistas/coluna/cafe-soluvel-e-saboroso--_383983.html> Acessado em janeiro de 2019.
- ANCACOUCÉ, A. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, 53, p. 41-79, 2016.
- ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução nº 899, de 9 de maio de 2003. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RE_899_2003_COMP.pdf/ff6fdc6b-3ad1-4d0f-9af2-3625422e6f4b> Acessado em janeiro de 2019.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS - Method 14.029. In: Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists Handbook, 10, ed. AOAC, Washington, DC, 1965.
- BENEROSO, D.; MONTI, T.; KOSTAS, E. T.; ROBINSON, J. Microwave pyrolysis of biomass for bio-oil production: Scalable processing concepts. *Chemical Engineering Journal*, 316, p. 481-498, 2017.
- BILGILI, F.; KOÇAK, E.; BULUT, Ü.; KUŞKAYA, S. Can biomass energy be an efficient policy tool for sustainable development?. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71, p. 830–845, 2017.
- BISPO, M. D.; BARROS, J. A. S.; TOMASINI, D.; PRIMAZ, C.; CARAMÃO, E. B.; DARIVA C.; KRAUSE, L. C. Pyrolysis of Agroindustrial Residues of Coffee, Sugarcane Straw and Coconut-Fibers in a Semi-pilot Plant for Production of Bio-oils: Gas Chromatographic Characterization. *Journal of Earth Science and Engineering*, 6, p. 235-244, 2016.
- BOK, J. P.; CHOI, H. S.; CHOI, Y. S.; PARK, H. C.; KIM, S. J. Fast pyrolysis of coffee grounds: Characteristics of product yields and biocrude oil quality. *Energy*, 47, p. 17-24, 2012.
- CAGLIANI, L. R.; PELLEGRINO, G.; GIUGNO, G.; CONSONNI, R. Quantification of Coffea Arabica and Coffea canephora var. robusta in roasted and ground coffee blends. *Talanta*, 106, p. 169-173, 2013.
- CAI, J.; HE, Y.; YU, X.; BANKS, S. W.; YANG, Y.; ZHANG, X.; YU, Y.; LIU, R.; BRIDGEWATER, A. V. Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, p. 309-322, 2017.
- CALIARI, Í. P.; BARBOSA, M. H. P.; FERREIRA, S. O.; TEÓFILO, R. F. Estimation of cellulose crystallinity of sugarcane biomass using near infrared spectroscopy and multivariate analysis methods. *Carbohydrate Polymers*, 158, p. 20–28, 2017.

- CARVALHO, W. S.; OLIVEIRA, T. J.; CARDOSO, C. S.; ATAÍDE, C. H. Thermogravimetric analysis and analytical pyrolysis of a variety of lignocellulosic sorghum. *Chemical Engineering Research and Design*, 95, p. 337-345, 2014.
- CATALUÑA, R.; KUAMOTO, P. M.; PETZHOLD, C. L.; CARAMÃO, E. B.; MACHADO, M. E.; SILVA, R. Using Bio-oil Produced by Biomass Pyrolysis as Diesel Fuel. *Energy & Fuels*, 27, p. 6831-6838, 2013.
- CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA (CEPEA): PIB do agronegócio brasileiro, disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/br/pib-do-agronegocio-brasileiro.aspx>. Acessado em janeiro de 2019.
- CHEN, N.; REN, J.; YE, Z.; XU, Q.; LIU, J.; SUN, S. Kinetics of coffee industrial residue pyrolysis using distributed activation energy model and components separation of bio-oil by sequencing temperature raising pyrolysis. *Bioresource Technology*, 221, p. 534-540, 2016.
- CHEN, X.; YUAN, S.; ABDELTAWAB, A. A.; AL-DEYAB, S. S.; ZHANG, J.; YU, L.; YU, G. Extractive Desulfurization and Denitrogenation of Fuels Using Functional Acidic Ionic Liquids. *Separation and Purification Technology*, 133, p. 187-193, 2014.
- CHO, D.; KWON, E.; KWON, G.; ZHANG, S.; LEE, S.; SONG, H. Co-pyrolysis of paper mill sludge and spent coffee ground using CO₂ as reaction medium. *Journal of CO₂ Utilization*, 21, p. 572-579, 2017.
- CHOI, Y. S.; CHOI, S. K.; KIM, S. J.; JEONG, Y. W.; SOYSA, R.; RAHMAN, T. Fast pyrolysis of coffee ground in a Tilted-Slide Reactor and Characteristics of Biocrude oil. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 36, p. 655-661, 2017.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P.S. **Introdução a métodos cromatográficos**, Editora da UNICAMP, 1997.
- COLZI, I.; TAITI, C.; MARONE, E.; MAGNELLI, S.; GONNELLI, C.; MANCUSO, S. Covering the different steps of the coffee processing: Can headspace VOC emissions be exploited to successfully distinguish between Arabica and Robusta?. *Food Chemistry*, 237, p. 257-263, 2017.
- CRUZ, F. J. G.; CRUZ-PERAGÓN, F.; CASANOVA-PELÁEZ, P. J.; PALOMAR-CARNICERO, J. M. A vital stage in the large-scale production of biofuels from spent coffee grounds: The drying kinetics. *Fuel processing technology*, 130, p. 188-196, 2015.
- DA SILVA, A. F. M. C. Extraction of added-value products from biomass using ionic liquids. Dissertação de Doutorado. Programa de Pós graduação em Engenharia química da Universidade de Aveiro. 2014.
- DA SILVA, J. M.; MACHADO, M. E.; MACIEL, G. P. S.; MOLIN, D. D.; CARAMÃO, E. B. Speciation of nitrogen-containing compounds in an unfractionated coal tar sample by comprehensive two-dimensional gaschromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry. *Journal of chromatography A*, 1373, p. 159-168, 2014.

- DELGADO, P. A. Desenvolvimento de processo enzimático para redução de sedimentos em extratos de café solúvel. Dissertação de Doutorado. Programa de Pós graduação em Engenharia química. 2008.
- DEY, A.; BHATTACHARYA, R.; MUKHERJEE, A.; PANDEY, D. K. Natural products against Alzheimer's disease: Pharmaco-therapeutics and biotechnological interventions. *Biotechnology Advances*, 35, p. 178-216, 2016.
- DOMANSKA, U.; LUKOSHKO, E. V. Separation of pyridine from heptane with tricyanomethanide-based ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, 395, p. 9-14, 2015.
- EICHLER, P.; SANTOS, F.; TOLEDO, M.; ZERBIN, P.; SCHMITZ, G.; ALVES, C.; GOMES, F. Produção do biometanol via gaseificação de biomassa lignocelulósica. *Química Nova*, 38, p. 828-835, 2015.
- FENG, R.; HOU, J.; ZHANG, Y.; PAN, H.; YANG, W.; QI, P.; YAO, S.; CAI, L.; YANG, M.; JIANG, B.; LIU, X.; WU, W.; GUO, D. An efficient and target-oriented sample enrichment method for preparative separation of minor alkaloids by pH-zone-refining counter-current chromatography. *Journal of chromatography A*, 1409, p. 159-165, 2015.
- FERMOSO, J.; MASEK, O. Thermochemical decomposition of coffee ground Residues by TG-MS: a kinetic study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 130, p. 358-367, 2017.
- FISCHER, A.; DU, S.; VALLA, J. A.; BOLLAS, G. M. The effect of temperature, heating rate and ZSM-5 catalyst on the product selectivity of the fast pyrolysis of spent coffee grounds. *RSC Advances*, 5, p. 29252-29261, 2015.
- FONTANIVE, F. C.; SOUZA-SILVA, E. A.; SILVA, J. M.; CARAMÃO, E. B.; ZINI, C. A. Characterization of sulfur and nitrogen compounds in Brazilian petroleum derivatives using ionic liquid capillary columns in comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*, 1461, p. 131-144, 2016.
- FORTE, P.; SACHSE, A.; MAES, M.; GALARNEAU, A.; VOS, D. D. Selective continuous flow extractive denitrogenation of oil containing S- and N-heteroaromatics using metal-containing ionic liquids supported on monolithic silica with hierarchical porosity. *RSC Advances*, 4, p. 1045-1054, 2014.
- FRANKFURT SCHOOL – UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (UNEP): Global Trends in Renewable Energy Investment 2017, disponível em: <http://fs-unep-centre.org/sites/default/files/publications/globaltrendsinrenewableenergyinvestment2017.pdf>. Acessado em janeiro de 2019.
- GABRIC, B.; SANDER, A.; BUBALO, M. C.; MACUT, D. Extraction of S- and N-Compounds from the Mixture of Hydrocarbons by Ionic Liquids as Selective Solvents. *The Scientific World Journal*, 1, p. 1-11, 2013.
- GARCIA-MARAVÉ, A.; SALVACHÚA, D.; MARTÍNEZ, M. J.; DIAZ, L. F.; ZAMORANO, M. Analysis of the relation between the cellulose, hemicellulose and lignin content and the thermal behavior of residual biomass from olive trees. *Waste management*, 33, p. 2245-2249, 2013.

- GOLLAKOTA, A. R. K.; REDDY, M.; SUBRAMANYAM, M. D.; KISHORE, N. A review on the upgradation techniques of pyrolysis oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, p. 1543-1568, 2016.
- GRAENACHER, C. Cellulose solution. C08B1/003. US1943176A. 16 set. 1931, 9 jan. 1934.
- GUEDES, R. E.; LUNA, A. S.; TORRES, A. R. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A Review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 129, p. 134-149, 2017.
- GUO, M.; SONG, W.; BUHAIN, J. Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, p. 712-725, 2015.
- HANSMEIER, A. R.; MEINDERSNA, G. W.; HAAN, A. B. Desulfurization and denitrogenation of gasoline and diesel fuels by means of ionic liquids. *Green Chemistry*, 13, p. 1907-1913, 2011.
- HASSAN, H.; LIM, J. K.; HAMEED, B. H. Recent progress on biomass co-pyrolysis conversion into high-quality bio-oil. *Bioresource Technology*, 221, p. 645-655, 2016.
- HASSEN-TRABELSI, A. B.; KRAIEM, T.; NAOUI, S.; BELAYOUNI, H. Pyrolysis of waste animal fats in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char. *Waste management*, 34, p. 210-218, 2014.
- HE, Z.; ALEXANDRIDIS, P. Ionic liquid and nanoparticle hybrid systems: Emerging applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 244, p. 54-70, 2016.
- HECKENBACH, M. E.; ROMERO, F. N.; GREEN, M. D.; HALDEN, R. U. Meta-analysis of ionic liquid literature and toxicology. *Chemosphere*, 150, p. 266-274, 2016.
- HIZADDIN, H. F.; ANANTHARAJ, R.; HASHIM, M. A. A quantum chemical study on the molecular interaction between pyrrole and ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 194, p. 20-29, 2014.
- HIZADDIN, H. F.; HADJ-KALI, M. K.; RAMALINGAM, A.; HASHIM, M. A. Extraction of nitrogen compounds from diesel fuel using imidazolium- and pyridinium-based ionic liquids: Experiments, COSMO-RS prediction and NRTL correlation. *Fluid Phase Equilibria*, 405, p. 55-67, 2015.
- HOU, S.; HUANG, W.; LIN, T. Co-combustion of fast pyrolysis Bio-oil derived from coffee bean residue and diesel in an Oil-Fired Furnace. *Applied Sciences*, 7, p. 1085, 2017.
- HUANG, D.; LIU, W.; WU, Z.; LIU, G.; YIN, H.; CHEN, Y.; HU, N.; JIA, L. Removal of pyridine from its wastewater by using a novel foam fractionation column. *Chemical Engineering Journal*, 321, p. 151-158, 2017.
- HUGHES, S. R.; LÓPEZ-NÚÑEZ, J. C.; JONES, M. A.; MOSER, B. R.; COX, E. J.; LINDQUIST, M.; GALINDO-LEVA, L. A.; RIAÑO-HERRERA, N. M.; RODRIGUEZ-VALENCIA, N.; GAST, F.; CEDEÑO, D. L.; TASAKI, K.; BROWN, R. C.; DARZINS, A.; BRUNNER, L. Sustainable conversion of coffee and other crop wastes to biofuels and bioproducts using coupled biochemical and thermochemical processes in a multi-stage biorefinery concept. *Applied Microbiological Biotechnology*, 98, 8413-8431, 2014.

- INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION – ICO: Total production by all exporting countries 2018, disponível em: <http://www.ico.org/prices/production.pdf>. Acessado em janeiro de 2019.
- INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONIZATION – ICH. Validation of analytical procedures: text and methodology Q2(R1), disponível em: https://www.ich.org/fileadmin/Public_Web_Site/ICH_Products/Guidelines/Quality/Q2_R1/Step4/Q2_R1__Guideline.pdf Acessado em janeiro de 2019.
- JI, Y.; HOU, Y.; REN, S.; NIU, M.; YAO, C.; WU, W. Efficient extraction of indole from wash oil by quaternary ammonium salts via forming deep eutectic solvents. *Fuel*, 215, p. 330-338, 2018.
- JIAO, T.; ZHUANG, X.; HE, H.; ZHAO, L.; LI, C.; CHEN, H.; ZHANG, S. An ionic liquid extraction process for the separation of indole from wash oil. *Green Chemistry*, 17, p. 3783-3790, 2015.
- JUNG, SUK-JUN; KIM, SEUNG-HYUN.; CHUNG, ILL-MIN. Comparison of lignin, cellulose, and hemicellulose contents for biofuels utilization among 4 types of lignocellulosic crops. *Biomass and Bioenergy*, 83, p. 322-327, 2015.
- KABIR, G.; HAMEED, B. H. Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, p. 945-967, 2017.
- KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. Catalytic Pyrolysis of Coffee Grounds Using NiCu-Impregnated Catalysts. *Energy & Fuels*, 28, p. 228-235, 2014.
- KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, p. 1126-1140, 2016.
- KANAUJIA, P. K.; SHARMA, Y. K.; AGRAWAL, U. C.; GARG, M. O. Analytical approaches to characterizing pyrolysis oil from biomass. *Trends in analytical chemistry*, 42, p. 125-136, 2013.
- KÁRÁSZOVÁ, M.; KARCIKOVÁ, M.; FRIESS, K.; IZÁK, P. Progress in separation of gases by permeation and liquids by pervaporation using ionic liquids: A review. *Separation and Purification Technology*, 132, p. 93-101, 2014.
- KELKAR, S.; SAFFRON, C. M.; CHAI, L.; BOOVE, J.; STUECKEN, T. R.; GAREDREW, M.; LI, Z.; KRIEGEL, R. M. Pyrolysis of spent coffee grounds using a screw-conveyor reactor. *Fuel Processing Technology*, 137, p. 170-178, 2015.
- KELLOCK, M.; RAHIKAINEN, J.; MARJAMAA, K.; KRUIUS, K. Lignin-derived inhibition of monocomponent cellulases and a xylanase in the hydrolysis of lignocellulosics. *Bioresource Technology*, 232, p. 183-191, 2016.
- KIM, H. M.; CHOI, Y.; LEE, D.; KIM, Y.; BAE, H. Production of bio-sugar and bioethanol from coffee residue (CR) by acid-chlorite pretreatment. *Bioresource Technology*, 236, p. 194-201, 2017.
- KIM, J. Production, separation and applications of phenolic-rich bio-oil – A review. *Bioresource Technology*, 178, p. 90-98, 2014.

- KONG, J.; WEI, X.; YAN, H.; LI, Z.; ZHAO, M.; LI, Y.; ZONG, Z. Analysis of extractable basic nitrogen compounds in Buliangou subbituminous coal by positive-ion ESI FT-ICR MS. *Fuel*, 159, p. 385-391, 2015.
- KOVATZ, E. Gas-chromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen. Teil 1: Retentions indices aliphatischer Halogenide, Alkohole, Aldehyde und Ketone. *Helvetica Chimica Acta*, 41, p. 1915-1932, 1958.
- KROHL, D.R. Pirólise Rápida de folhas de bananeira em reator de leito fluidizado. Dissertação de Mestrado, Mestrado em Engenharia de Processos, Universidade da Região de Joinville – Univille, Joinville, SC, 2014.
- KRÓLIKOWSKA, M.; KARPINSKA, M. Extraction of aromatic nitrogen compounds from heptane using quinolinium and isoquinolinium based ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, 400, p. 1-7, 2015.
- LAREDO, G. C.; LIKHANOVA, N. V.; LIJANOVA, I. V.; RODRIGUEZ-HEREDIA, B.; CASTILLO, J. J.; PEREZ-ROMO, P. Synthesis of ionic liquids and their use for extracting nitrogen compounds from gas oil feeds towards diesel fuel production. *Fuel Processing Technology*, 130, p. 38-45, 2015.
- LAZZARI, E.; SCHENA, T.; ALEXANDRE, M. C. A.; PRIMAZ, C. T.; SILVA, A. N.; FERRÃO, M. F.; BJERK, T.; CARAMÃO, E. B. Classification of biomass through their pyrolytic bio-oil composition using FTIR and PCA analysis. *Industrial Crops & Products*, 111, p. 856-864, 2017.
- LAZZARI, E.; SCHENA, T.; PRIMAZ, C. T.; MACIEL, G. P. S.; MACHADO, M. E.; CARDOSO, C. A. L.; JACQUES, R. A.; CARAMÃO, E. Production and chromatographic characterization of bio-oil from the pyrolysis of mango seed waste. *Industrial Crops and Products*, 83, p. 529-536, 2016.
- LEHTO, J.; OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y.; KYTÖ, M.; CHIARAMONTI, D. Review of fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass. *Applied Energy*, 116, p. 178-190, 2014.
- LI, X.; STREZOV, V.; KAN, T. Energy recovery potential analysis of spent coffee grounds pyrolysis products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 110, p. 79-87, 2014.
- LIAO, Y.; WEI, T.; YAN, T.; CAI, M. Recyclable [Ru₂Cl₃(p-cymene)₂][PF₆]/Cu(OAc)₂/PEG-400/H₂O system for oxidative annulation of alkynes by aniline derivatives: Green synthesis of indoles. *Tetrahedron*, 73, p. 1238-1246, 2017.
- LIU, Y.; HE, Z.; SHANKLE, M.; TEWOLDE, H. Compositional features of cotton plant biomass fractions characterized by attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy. *Industrial Crops & Products*, 79, p. 283-286, 2016.
- LIU, Y.; TU, Q.; KNOTHE, G.; LU, M. Direct transesterification of spent coffee grounds for biodiesel production. *Fuel*, 199, p. 157-161, 2017.
- LUZ, F. C.; CORDINER, S.; MANNI, A.; MULONE, V.; ROCCO, V. Analysis of residual biomass fast pyrolysis at laboratory scale: experimental and numerical evaluation of spent coffee powders energy content. *Energy procedia*, 105, p. 817-822, 2017.

- LUZ, L. P. Estudo da viabilidade de uso da técnica de cromatografia bidimensional abrangente (GC×GC) no estudo de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) em sedimentos. Dissertação de Doutorado. Programa de Pós graduação em Química-PPGQ. 2010.
- MAMAEVA, A.; TAHMASEBI, A.; YU, J. Catalytic Fixed-Bed Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass for Production of Phenolic-Rich Bio-Oil. In: *Proceedings of the International Symposium on Energy Science and Chemical Engineering*, p. 151-154, Guangzhou, Dez. 2015b.
- MAMAEVA, A.; TAHMASEBI, A.; YU, J. The effects of mineral salt catalysts on selectivity of phenolic compounds in bio-oil during microwave pyrolysis of peanut shell. *Korean J. Chem. Eng.*, 34, p. 672-680, 2017.
- MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; CAETANO, N. S. Bio-refinery approach for spent coffee grounds valorization. *Bioresource Technology*, 247, p. 1077-1084, 2018.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA): Agropecuária puxa o PIB de 2017, disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/noticias/agropecuaria-puxa-o-pib-de-2017>. Acessado em janeiro de 2019.
- MISHRA, R. K.; MOHANTY, K. Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 251, p. 63-74, 2017.
- MISRA, P.; CHITANDA, J. M.; DALAI, A. K.; ADJAYE, J. Selective removal of nitrogen compounds from gas oil using functionalized polymeric adsorbents: Efficient approach towards improving denitrogenation of petroleum feedstock. *Chemical Engineering Journal*, 295, p. 109-118, 2016.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, 20, p. 848-889, 2006.
- MORAES, M. S. A.; TOMASINI, D.; DA SILVA, J. M.; MACHADO, M. E.; KRAUSE, L. C.; ZINI, C. A.; CARAMÃO, E. B. Chromatographic Methods Applied to the Characterization of Bio-Oil from the Pyrolysis of Agro-Industrial Biomasses. In: *Frontiers in Bioenergy and Biofuels*. InTech, p. 71-116, 2017.
- MOUSTAFA, H.; GUIZANI, C.; DUPONT, C.; MARTIN, V.; JEGUIRIM, M.; DUFRESNE, A. Utilization of Torrefied Coffee Grounds as Reinforcing Agent To Produce High-Quality Biodegradable PBAT Composites for Food Packaging Applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5, 1906-1916, 2017.
- NGO, T. A.; KIM, J.; KIM, S. S. Fast Pyrolysis of Spent Coffee Waste and Oak Wood Chips in a Micro-tubular Reactor. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 37, p. 1186-1194, 2015.
- NGUYEN, Q. A.; CHO, E.; TRINH, L. T. P.; JEONG, J.; BAE, H. Development of an integrated process to produce D-mannose and bioethanol from coffee residue waste. *Bioresource Technology*, 244, p. 1039-1048, 2017.
- ONOREVOLI, B. Aproveitamento da torta residual obtida como subproduto da extração de óleo das sementes de tabaco energético através da pirólise:

- Caracterização do bio-óleo e biochar. Dissertação de Doutorado. Programa de Pós graduação em Ciência dos materiais-PGCIMAT. 2016.
- PAN, H.; YANG, W.; YAO, C.; SHEN, Y.; ZHANG, Y.; SHI, X.; YAO, S.; WU, W.; GUO, D. Mass defect filtering-oriented classification and precursor ions list-triggered high-resolution mass spectrometry analysis for the discovery of indole alkaloids from *Uncaria sinensis*. *Journal of chromatography A*, 1516, p. 112-113, 2017.
- PARASCANU, M. M.; SANDOVAL-SALAS, F.; SOREANU, G.; VALVERDE, J. L.; SANCHEZ-SILVA, L. Valorization of Mexican biomasses through pyrolysis, combustion and gasification processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71, p. 509-522, 2017.
- PASSOS, H.; FREIRE, M. G.; COUTINHO, J. A. P. Ionic liquids solutions as extractive solvents of value-added compounds from biomass. *Green Chemistry*, 16, p. 4786-4815, 2014.
- PEDROSO, M. P.; GODOY, L. A. F.; FIDÉLIS, C. H. V.; FERREIRA, C. V.; POPPI, R. J.; AUGUSTO, F. Cromatografia Bidimensional Abrangente (GCxGC). *Química Nova*, 32, p.421-430, 2009.
- PRIMAZ, C. T. Caracterização dos compostos presentes no bio-óleo obtido a partir da pirólise da borra residual de café. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós graduação em Ciência dos materiais-PGCIMAT. 2014.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, 27, p.771-780, 2004.
- ROCHA, M. V. P.; MATOS, L. J. B. L.; LIMA, L. P.; FIGUEIREDO, P. M. S.; LUCENA, I. L.; FERNANDES, F. A. N.; GONÇALVES, L. R. B. Ultrasound-assisted production of biodiesel and ethanol from spent coffee grounds. *Bioresource Technology*, 167, p. 343-348, 2014.
- RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos & otimização de processos**, Editora Cárita, 3 ed., 2014.
- ROY, P., DIAS, G. Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 77, p. 59-69, 2017.
- SAINI, J. K.; PATEL, A. K.; ADSUL, M.; SINGHANIA, R. R. Cellulase adsorption on lignin: A roadblock for economic hydrolysis of biomass. *Renewable energy*, 98, p. 29-42, 2016.
- SALAM, M. A.; ABDULLAH, B.; RAMLI, A.; MUJTABA, I. M. Structural feature based computational approach of toxicity prediction of ionic liquids: Cationic and anionic effects on ionic liquids toxicity. *Journal of Molecular Liquids*, 224, p. 393-400, 2016.
- SALAR-GARCÍA, M. J.; ORTÍZ-MARTÍNEZ, V. M.; HERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, F. J.; DE LOS RÍOS, A. P.; QUESADA-MEDINA, J. Ionic liquid technology to recover volatile organic compounds (VOCs). *Journal of Hazardous Materials*, 321, p. 484-499, 2017.
- SALLEH, M. Z. M.; HADJI-KALI, M. K.; HIZADDIN, H. F.; HASHIM, M. A. Extraction of nitrogen compounds from model fuel using 1-ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate. *Fluid Phase Equilibria*, 196, p. 61-70, 2018.

- SHEN, D.; JIN, W.; HU, J.; XIAO, R.; LUO, K. An overview on fast pyrolysis of the main constituents in lignocellulosic biomass to valued-added chemicals: Structures, pathways and interactions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, p. 761-774, 2015.
- SIGMA-ALDRICH. Analytical Standards and Certified Reference Materials, disponível em: < <https://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/analytical-standards.html>>. Acessado em Janeiro de 2019.
- SOLVIONIC. 1-Butyl-3-Methylimidazolium Hydrogen Sulfate – Product information, disponível em: < http://en.solvionic.com/files/solvionic/fiches/Product_Im0413c_R1.pdf?PH_PSESSID=9a00d618cb1bde4f517268ff4fdf33b2>. Acessado em Janeiro de 2019.
- SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. *Química nova*, 35, 223-229, 2012.
- STEDILE, T.; ENDER, L.; MEIER, H. F.; SIMIONATTO, E. L.; WIGGERS, V. R. Comparison between physical properties and chemical composition of bio-oils derived from lignocellulose and triglyceride sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, p. 92-108, 2015.
- TAN, P.; XIE, X.; LIU, X.; PAN, T.; GU, C.; CHEN, P.; ZHOU, J.; PAN, Y.; SUN, L. Fabrication of magnetically responsive HKUST-1/Fe₃O₄ composites by dry gel conversion for deep desulfurization and denitrogenation. *Journal of Hazardous Materials*, 321, p. 344-352, 2017.
- TORAMAN, H. E.; FRANZ, K.; RONSSE, F.; GEEM, K. M. V.; MARIN, G. B. Quantitative analysis of nitrogen containing compounds in microalgae based bio-oils using comprehensive two-dimensional gas-chromatography coupled to nitrogen chemiluminescence detector and time of flight mass spectrometer. *Journal of Chromatography A*, 1460, p. 135-146, 2016.
- TORRI, I. D. V.; PAASIKALLIO, V.; FACCINI, C. S.; HUFF, R.; CARAMÃO, E. B.; SACON, V.; OASMAA, A.; ZINI, C. A. Bio-oil production of softwood and hardwood forest industry residues through fast and intermediate pyrolysis and its chromatographic characterization. *Bioresource Technology*, 200, p. 680-690, 2016.
- U. S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION (EIA): International Energy Outlook 2017, disponível em: [https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484\(2017\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2017).pdf). Acessado em janeiro de 2019.
- VAN DEN DOOL, H., KRATZ, P. D. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. *Journal of Chromatography A*, 11, p. 463-471, 1963.
- VAN STEE, L. L. P.; BRINKMAN, U. A. T. Peak detection methods for GC x GC: An overview. *Trends in Analytical Chemistry*, 83, p. 1-13, 2016.
- VARDON, D. R.; MOSER, B. R.; ZHENG, W.; WITKIN, K.; EVANGELISTA, R. L.; STRATHMANN, T. J.; RAJAGOPALAN, K.; SHARMA, B. K. Complete

- utilization of spent coffee grounds to produce biodiesel, bio-oil and biochar. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1, p. 1286-1294, 2013.
- VEIGA, T. R. L. A.; LIMA, J. T. ; DESSIMONI, A. L. A.; PEGO, M. F. F.; SOARES, J. R.; TRUGILHO, P. F. Different plant biomass characterizations for biochar production. *CERNE*, 23, p. 529-536, 2017.
- VILAS, M.; GONZÁLEZ, E. J.; TOJO, E. Extractive denitrogenation of model oils with tetraalkyl substituted pyridinium based ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, 396, p. 66-73, 2015.
- WALDEN, P. Ueber die Molekulargröße und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze. *Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de St.-Petersbourg*, p. 405-422, 1914.
- WANG, J.; LUO, J.; FENG, S.; LI, H.; WAN, Y.; ZHANG, X. Recent development of ionic liquid membranes. *Green Energy & Environment*, 1, p. 43-61, 2016.
- WANG, N.; TAHMASEBI, A.; JIANGLONG, Y.; XU, J.; HUANG, F.; MAMAEVA, A. A comparative study of microwave-induced pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass. *Bioresource Technology*, 190, p. 89-96, 2015.
- WANG, S.; DAI, G.; YANG, H.; LUO, Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 62, p. 33-86, 2017.
- WHITE, J. E.; CATALLO, W. J.; LEGENDRE, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91, p. 1-33, 2011.
- WU, L.; CHO, I. K.; LI, Y.; ZHANG, G.; LI, Q. X. Evaluation of sources of irreproducibility of retention indices under programmed temperature gas chromatography conditions. *Journal of Chromatography A*, 1495, p. 57-63, 2017.
- XIE, L.; FRAVE-REGUILLON, A.; WANG, X.; FU, X.; LEMAIRE, M. Selective Adsorption of Neutral Nitrogen Compounds from Fuel Using Ion-Exchange Resins. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55, p. 4849-4853, 2010.
- YANG, S. I.; HSU, T.C.; WU, C. Y.; CHEN, K. H.; HSU, Y. L.; LI, Y. H. Application of biomass fast pyrolysis part II: The effects that bio-pyrolysis oil has on the performance of diesel engines. *Energy*, 66, p. 172-180, 2014.
- YANG, L.; NAZARI, L.; YUAN, Z.; CORSCADDEN, K.; XU, C.; HE, Q. Hydrothermal liquefaction of spent coffee grounds in water medium for bio-oil production. *Biomass and Bioenergy*, 86, p. 191-198, 2016.
- YANG, P.; OU, H.; FANG, Y.; WANG, X. A facile steam reforming strategy to delaminate layered carbon nitride semiconductors for photoredox catalysis. *Angewandte Chemie*, 56, p. 3992-3996, 2017.
- YANG, S. I.; WU, M. S.; WU, C. Y. Application of biomass fast pyrolysis part I: Pyrolysis characteristics and products. *Energy*, 66, p. 162-171, 2014b.
- ZENG, Z.; LI, J.; HUGEL, H. M.; XU, G.; MARRIOTT, P. J. Interpretation of comprehensive two-dimensional gas chromatography data using advanced chemometrics. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 53, p. 150-166, 2014.
- ZHANG, L.; XU, D.; GAO, J.; ZHANG, M.; XIA, Z.; MA, Y.; ZHOU, S. Separation of the mixture pyridine + methylbenzene via several acidic ionic liquids:

Phase equilibrium measurement and correlation. *Fluid Phase Equilibria*, 440, p. 103-110, 2017b.

ZHANG, L.; XU, D.; GAO, J.; ZHOU, S.; ZHAO, L.; ZHANG, Z. Extraction and mechanism for the separation of neutral N-compounds from coal tar by ionic liquids. *Fuel*, 194, p. 27-35, 2017.

ZHANG, L.; ZHANG, M; GAO, J.; XU, D.; ZHOU, S.; WANG, Y. Efficient extraction of neutral heterocyclic nitrogen compounds from Coal Tar via Ionic Liquids and Its Mechanism Analysis. *Energy & Fuels*, 32, p. 9358-9370, 2018.

ANEXO A – TABELA DOS COMPOSTOS IDENTIFICADOS NO BIO-ÓLEO

Tabela A.I: Compostos identificados no bio-óleo (GC/qMS) de acordo com a Figura 12.

N°	NOME	TR (min)	Área %	LPTRI(*)		
				Experimental	NIST	Δ RI(**)
4	Ácido pentanóico	16,78	0,66	888	894	-6
7	4-metil, ácido pentanóico	20,39	1,19	957	949	8
47	Ácido nonanóico	36,24	0,27	1271	1272	-1
99	Ácido palmítico	63,74	13,96	1976	1976	0
106	Ácido linoleico	69,15	9,40	2151	2146	5
107	Ácido esteárico	69,79	4,94	2173	2173	0
ACIDOS CARBOXILICOS (6 PICOS)			30,43			
3	2-furano metanol	15,35	1,23	861	863	-2
83	2-tetradecanol	53,04	0,16	1668	1664	4
84	Cis-7-tetradecanol	53,18	0,31	1672	1660	12
85	1-tetradecanol	53,45	0,52	1679	1679	0
97	2-heptadecanol	61,38	0,79	1903	1909	-6
ALCOOIS (5 PICOS)			3,01			
67	Ácido benzóico, 4-hidróxi-metil éster	43,56	0,47	1439	1452	-13
98	Ácido hexadecanóico, hexadecanoato de metila	62,09	0,84	1925	1925	0
102	Oleato de metila	66,89	2,47	2076	2082	-6
103	(Z,Z)- 9,12- ácido octadecadienóico , (Z,Z)- 9,12- octadecadienoato de metila	67,51	0,66	2096	2096	0
105	Ácido octadecanóico, octadecanoato de metila	68,44	0,78	2127	2127	0
111	Ácido octadecanóico, 2-propenil éster	72,78	0,61	2268	2251	17
113	Eicosanoato de metila	74,22	1,16	2329	2329	0
ESTERES (7 PICOS)			6,99			
40	4,7-dimetil-Benzofurano	34,18	0,17	1228	1220	8
43	1-isopropil-2-metoxi-4-metilbenzeno	34,90	0,30	1243	1236	7
51	3,5-dimetoxitoluene	37,02	0,27	1287	1270	17
70	(4-metilfenil) metanol, n-pentil éter	45,53	0,21	1479	1464	15
ÉTERES (4 PICOS)			0,96			
19	Butil benzeno	25,85	0,08	1062	1058	4
33	Pentil-benzeno	31,04	0,16	1164	1160	4
46	Hexil-benzeno,	36,07	0,41	1267	1261	6
48	Pentametill benzeno,	36,36	0,21	1273	1287	-14
60	1-butil, 2, 4, 6 -trimetil benzeno,	40,87	0,63	1371	1368	3
61	Heptil benzeno	41,05	0,24	1375	1369	6
69	Octil benzeno	45,36	0,33	1475	1468	7
78	Nonil benzeno	49,62	0,51	1579	1586	-7

89	C11 benzeno	54,42	0,31	1704	n.i.	
90	C11 benzeno	54,73	0,22	1713	n.i.	
91	Undecil-benzeno	57,42	0,48	1788	1780	8
57	1-metil-naftaleno	38,24	0,23	1313	1299	14
59	2-metil- naftaleno	39,01	0,16	1330	1316	14
66	1,3-dimetil- naftaleno	42,68	0,38	1412	1409	3
68	1,5-dimetil- naftaleno	43,81	0,28	1438	1438	0
76	Germacreno d	47,27	0,25	1521	1520	1
12	2,6-dimetil-2,6-octadieno	22,74	0,17	1002	990	12
17	2,3,6-trimetil-1,5-heptadieno	25,08	0,09	1047	1063	-16
52	1-Trideceno	37,30	0,29	1293	1293	0
63	1-Tetradeceno	41,84	0,70	1393	1393	0
71	1-pentadeceno	46,12	0,56	1493	1492	1
74	2-pentadeceno (E)	46,61	0,47	1504	1507	-3
75	2-Pentadeceno	47,09	0,23	1516	1517	-1
79	1-Hexadeceno	49,86	0,38	1585	1587	-2
80	3-Hexadeceno	50,16	0,50	1592	1604	-12
82	2-Hexadeceno	50,60	0,30	1604	1618	-14
86	1-Heptadeceno	53,63	0,92	1683	1682	1
87	8-Heptadecene	53,98	0,38	1692	1704	-12
93	3-metileno -7,11,15-trimetil-hexadeceno	59,12	0,45	1837	1837	0
95	1-Nonadeceno	61,04	0,36	1893	1892	1
115	Esqualeno	86,49	0,20	2819	2836	-17
54	Tridecano	37,68	0,35	1301	1300	1
64	Tetradecano	42,19	1,02	1401	1400	1
73	Pentadecano	46,46	1,78	1500	1500	0
81	Hexadecano	50,44	0,51	1599	1600	-1
88	Heptadecano	54,24	0,91	1699	1700	-1
92	Octadecano	57,83	0,30	1799	1800	-1
96	Nonadecano	61,25	0,52	1899	1900	-1
100	Eicosano	64,52	2,10	2000	2000	0
104	Heneicosano	67,62	0,88	2100	2100	0
109	Docosano	70,60	1,68	2200	2200	0
112	Tricosano	73,42	0,60	2299	2300	-1
HIDROCARBONETOS (42 PICOS)			21,51			
2	2-ciclopenten-1-ona	14,54	0,74	845	835	10
5	2-metil-2-ciclopenten-1-ona	17,98	0,52	911	910	1
6	1-(2-furanil)-etanona	18,15	0,37	914	914	0
8	4-acetoxi-2-Butanona	20,71	0,13	968	985	-17
9	3-metil-2-ciclopenten-1-ona	21,13	0,52	972	973	-1
11	Dimetil-ciclopentenona	22,59	0,34	1000	n.i.	

14	3-metil-1,2-ciclopentanediona	24,27	1,18	1032	1043	-11
15	2-Acetil-5-metilfurano	24,62	0,18	1038	1042	-4
16	2,3-dimetil-2-ciclopenten-1-ona	24,84	0,31	1043	1040	3
20	2,3,4-trimetil-2-ciclopenten-1-ona	26,06	0,12	1066	1071	-5
21	1-(1H-pirrol-2-il)- etanona	26,26	0,18	1070	1072	-2
22	Acetofenona	26,49	0,19	1074	1075	-1
24	4-metil-1-(1-metil,etil)-biciclo[3.1.0]hexan-3-ona	26,97	0,28	1084	1100	-16
27	Maltol	28,79	0,62	1119	1114	5
28	3-etil-2-hidroxi-2-Ciclopenten-1-ona	29,02	0,32	1124	1140	-16
39	Hidroxi-C3-cilopentenona	33,52	0,25	1214	n.i.	
53	2,3-dihidro-1H-Inden-1-ona	37,44	0,53	1296	1292	4
65	metil-indanona	42,55	0,15	1409	n.i.	
CETONAS (18 PICOS)			6,93			
1	Piridina	11,21	2,89	781	769	12
13	2-etil-5-metil-pirazina	22,85	0,05	1005	1006	-1
30	Nitrato de benzila	30,13	0,19	1146	1145	1
36	1-(2-furanilmetil)-1H-Pirrol,	32,12	0,10	1185	1185	0
55	Indol	37,92	0,35	1306	1300	6
72	2,3-dimetil-indol	46,27	0,33	1496	1499	-3
77	C3, Indol	49,29	0,25	1571	n.i.	
94	Cafeina	60,29	3,47	1861	1848	13
101	9H-pirido[3,4-b]indol, (Harmalina)	65,29	0,82	2025	2009	16
108	Hexadecanamida	70,38	1,85	2193	2182	11
110	N-isobutil-miristamida	71,29	1,69	2224	2215	9
114	octadecanamida	76,07	0,58	2396	2398	-2
N-COMPOSTOS (12 PICOS)			12,55			
10	Fenol	21,73	3,72	983	981	2
18	2-metil-fenol	25,59	1,06	1057	1055	2
23	P-cresol	26,73	2,32	1079	1079	0
25	2-metoxi-fenol	27,46	0,70	1093	1092	1
26	2,6-dimetil-fenol	28,54	0,34	1114	1114	0
29	2-etil-fenol	29,88	0,27	1141	1138	3
31	2,4-dimetil-fenol	30,50	0,58	1153	1151	2
32	2,5-dimetil-fenol	30,61	0,25	1155	1154	1
34	4-etil-fenol	31,39	1,46	1171	1168	3
35	2,3-dimetil- fenol	31,99	0,31	1183	1184	-1
37	2-metoxi-4-metil - fenol	32,70	0,29	1197	1196	2
38	1,2-benzenodiol (Catecol)	32,98	2,16	1202	1200	2
41	3-(1-metiletil)-fenol	34,38	0,30	1232	1229	3
42	4-Isopropil-fenol	34,62	0,14	1237	1247	-10
44	2,3,6-trimetil- fenol	35,14	0,18	1248	1246	2

45	2-Isopropil-4-metil-fenol	35,91	0,34	1264	1262	2
49	2,3,5-trimetil-fenol	36,45	0,25	1275	1275	0
50	4-etilguaiacol	36,84	1,72	1283	1282	1
56	3,4,5-trimetil-fenol	38,08	0,12	1310	1320	-10
58	2,3,5,6-tetrametil-fenol	38,59	0,61	1321	1319	2
62	5-metil-1,3-3 benzenediol (5-metil-resorcinol)	41,73	0,52	1390	1378	12
FENÓIS (21 PICOS)			17,63			

(*) LPTRI = Índice de Retenção obtido com programação linear de temperatura (Linear Programmed Temperature Retention Index); (**) Δ RI = LPTRI_{EXPERIMENTAL} – LPTRI_{NIST}
n.i. = LPTRI não identificados = quando o LPTRI não foi encontrado na literatura mas o espectro de massas é muito semelhante (> 90%)

ANEXO B – CURVAS DE CALIBRAÇÃO E CROMATOGRAMA MODO SIM

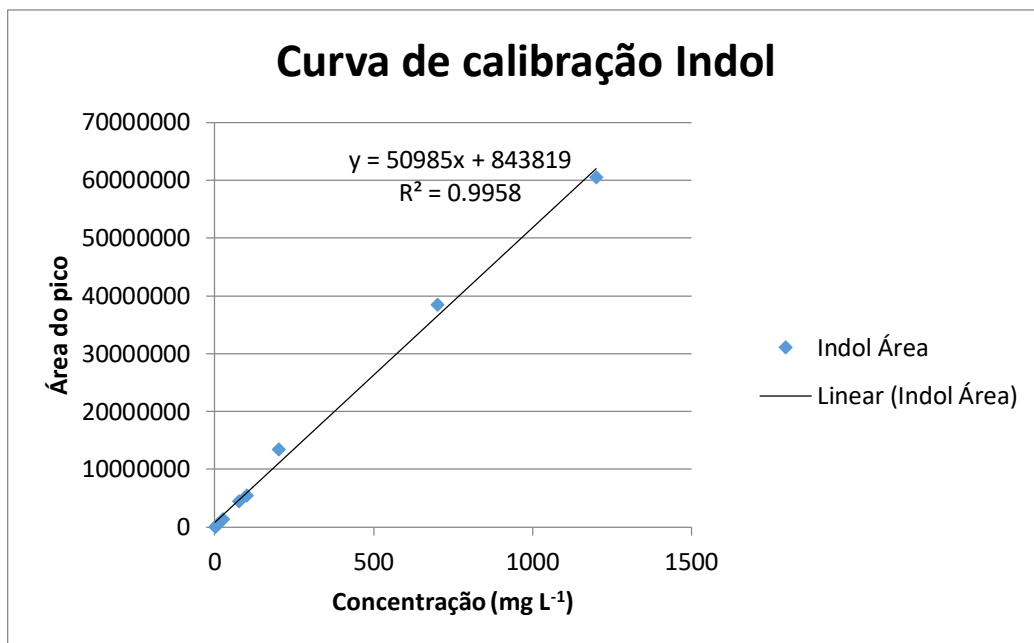


Figura B.1: Curva de calibração para o indol.

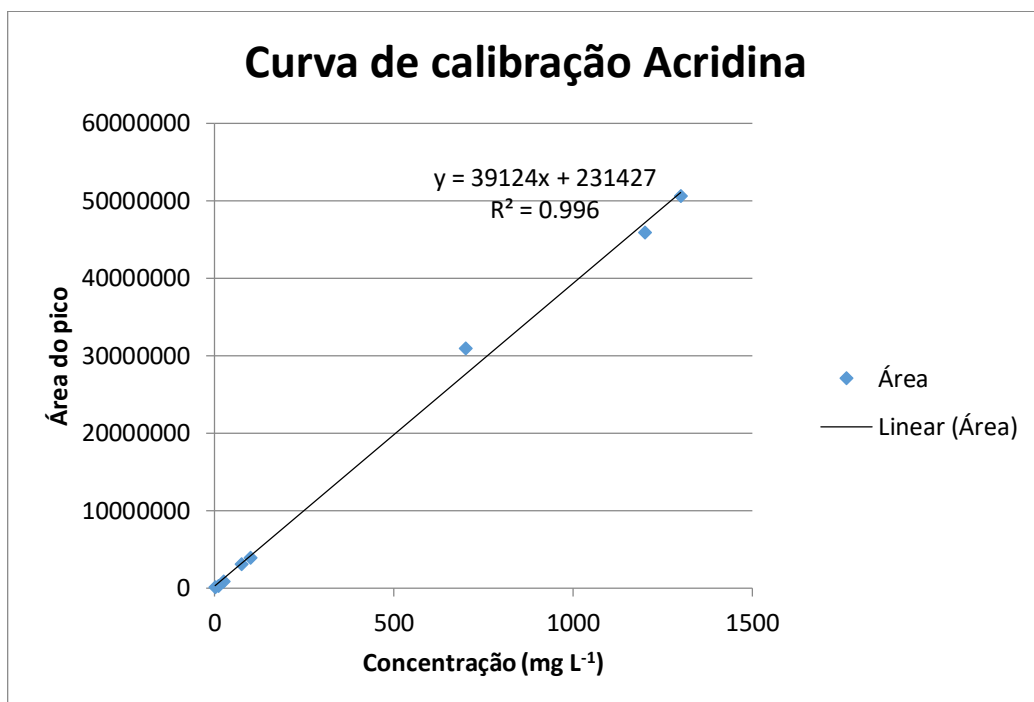


Figura B.2: Curva de calibração para a acridina.

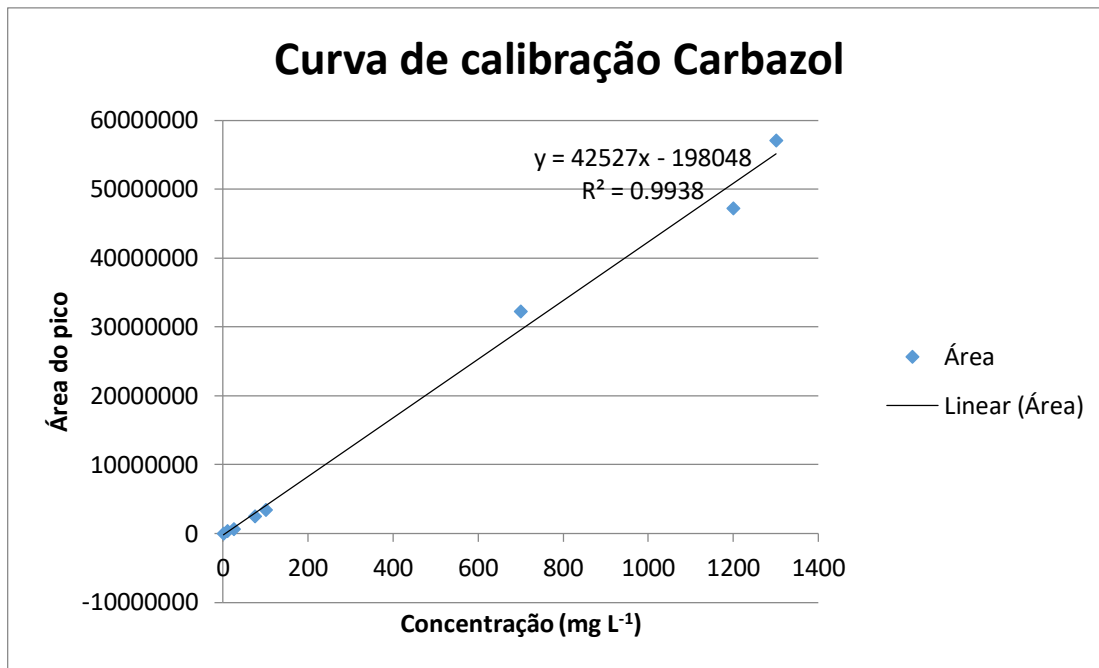


Figura B.3: Curva de calibração para o carbazol.

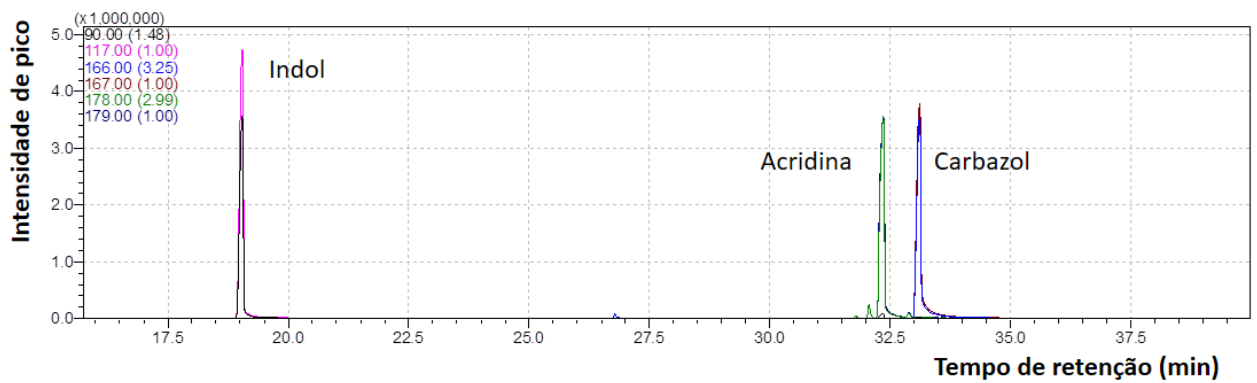


Figura B.4: Cromatograma de íons selecionados ilustrando a separação do indol, acridina e carbazol presentes na amostra a 700 ppm da curva analítica.