



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



**CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DE RESÍDUOS DE ACEROLA
(*Malpighia emarginata* D.C.): ESTUDO DE OTIMIZAÇÃO,
CARACTERIZAÇÃO DO HIDROCARVÃO E APLICAÇÃO**

GERALDO DANIEL RIBEIRO NOGUEIRA

Uberlândia - MG

2020



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



**CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DE RESÍDUOS DE ACEROLA
(*Malpighia emarginata* D.C.): ESTUDO DE OTIMIZAÇÃO,
CARACTERIZAÇÃO DO HIDROCARVÃO E APLICAÇÃO**

GERALDO DANIEL RIBEIRO NOGUEIRA

Orientadores:

Prof. Dr. Claudio Roberto Duarte

Prof. Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo

Tese de doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Uberlândia - MG

2020

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

N778 Nogueira, Geraldo Daniel Ribeiro, 1990-
2020 Carbonização hidrotérmica de resíduos de acerola (*Malpighia emarginata* D.C.): estudo de otimização, caracterização do hidrocarvão e aplicação [recurso eletrônico] / Geraldo Daniel Ribeiro Nogueira. - 2020.

Orientador: Claudio Roberto Duarte.
Coorientador: Marcos Antonio de Souza Barrozo.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2020.249>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Engenharia química. I. Duarte, Claudio Roberto,1975-, (Orient.). II. Barrozo, Marcos Antonio de Souza,1961-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 66.0

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgqe.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química			
Defesa de:	Tese de Doutorado, 05/2020, PPGEQ			
Data:	27 de fevereiro de 2020	Hora de início:	08:00	Hora de encerramento:
Matrícula do Discente:	11613EQU003			
Nome do Discente:	Geraldo Daniel Ribeiro Nogueira			
Título do Trabalho:	Carbonização hidrotérmica de resíduos de acerola (<i>Malphigia emarginata</i> D.C.): Estudo de otimização, caracterização do hidrocarvão e aplicação			
Área de concentração:	Desenvolvimento de Processos Químicos			
Linha de pesquisa:	Processos de Separação			
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Secagem de resíduos de frutas e vegetais: estudo experimental e de fluidodinâmica computacional (cfd)			

Reuniu-se na sala 1K228, *Campus Santa Mônica*, da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: João Inácio Soletti - CTEC/UFAL, Beatriz Cristina Silvério - ICTE/UFTM; Fábio de Oliveira Arouca - PPGEQ/UFU; Marina Seixas Pereira - PPGEQ/UFU; Marcos Antonio de Souza Barrozo - PPGEQ/UFU, orientador e Claudio Roberto Duarte, orientador do candidato. Ressalta-se que o Prof. Dr. João Inácio Soletti participou da defesa por meio de videoconferência desde a cidade de Maceió/AL. Os demais membros da banca e o aluno participaram *in loco*.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Dr. Claudio Roberto Duarte, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(as) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Claudio Roberto Duarte, Professor(a) do Magistério Superior**, em 27/02/2020, às 11:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

Documento assinado eletronicamente por **Marcos Antonio de Souza Barrozo, Professor(a) do**



Magistério Superior, em 27/02/2020, às 11:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Beatriz Cristina Silvério, Usuário Externo**, em 27/02/2020, às 11:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marina Seixas Pereira, Professor(a) do Magistério Superior**, em 27/02/2020, às 11:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fabio de Oliveira Arouca, Professor(a) do Magistério Superior**, em 27/02/2020, às 11:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **João Inácio soletti, Usuário Externo**, em 27/02/2020, às 11:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site
https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1890090** e o código CRC **F2D8A3DB**.

Aos meus pais, Maria Nogueira Ribeiro e
Sinval Luiz Ribeiro, e minha irmã, Laura
Ribeiro Nogueira. Dedico.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Sinval Luiz Ribeiro e Maria Nogueira Ribeiro, pelo apoio. À minha irmã, Laura Ribeiro Nogueira, pela amizade, carinho e companheirismo.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Claudio Roberto Duarte e Prof. Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo, por me darem a oportunidade de trabalhar neste projeto e pelo apoio durante este período.

Aos colegas e amigos de laboratório Ana Paula Rehder, Angélica Reis, Argileu dos Reis Filho, Gláucia Souza, Grazielle Souza, Gregory, Janaína Barbosa, Jeniffer, Laiane Andrade, Larissa, Lidja Borel, Marcela Caixeta, Marielle Francisquetti (*in memoriam*), Marcus Paulo, Natália Pazin, Neiton Silva, Priscila Bernades, Raíssa, Raphael Lima, Rodolfo Bradão, Rondineli Lima, Suélen Gonçalves, Suellen Nascimento, Thessa Fuzaro e Thaís Logeto pelo apoio durante esta etapa.

Aos técnicos da Faculdade de Engenharia Química pela disposição em auxiliar no desenvolvimento do projeto e durante a vida acadêmica.

Aos alunos de iniciação Gabriela, Guilherme, Bruna e Maria Emilia pela participação na execução deste trabalho.

Aos meus amigos externos à universidade por tornarem este período mais leve.

À Universidade Federal de Uberlândia, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e aos órgãos de fomento: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) CNPq.

“If it can't be reduced, reused, repaired, rebuilt, refurbished, refinished, resold, recycled or composted, then it should be restricted, redesigned or removed from production”

Pete Seegar

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS	III
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	V
LISTA DE SÍMBOLOS	VI
RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Biomassas	4
2.1.1. Biomassas lignocelulósicas.....	6
2.1.2. Acerola (<i>Malpighia emarginata</i> D.C.).....	9
<i>Estudos relevantes envolvendo o resíduo de acerola</i>	10
2.2. Processos de conversão termoquímica.....	11
2.2.1. Processos secos	12
2.2.2. Processos úmidos	14
<i>Carbonização hidrotérmica (HTC)</i>	17
2.3. Carvão ativado	19
2.4. Adsorção	20
2.4.1. Cinética de adsorção	22
<i>Modelo de pseudo-primeira ordem.....</i>	23
<i>Modelo de pseudo-segunda ordem</i>	23
2.4.2. Isotermas de adsorção	24
<i>Modelo de Langmuir.....</i>	24
<i>Modelo de Freundlich.....</i>	25
2.4.3. Análise termodinâmica	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1. Material	27
3.2. Etapas experimentais.....	28
3.3. Caracterização físico-química da biomassa, do hidrocarvão e do bio-óleo.....	29
3.3.1. Análise imediata.....	30
<i>Umidade (%), base úmida)</i>	30

3.3.1.2.	<i>Teor de cinzas (CZ).....</i>	30
3.3.1.3.	<i>Teor de material volátil (MV).....</i>	30
3.3.1.4.	<i>Teor de carbono fixo (CF)</i>	31
3.3.2.	Análise elementar.....	31
3.3.3.	Análise somativa.....	31
3.3.3.1.	<i>Determinação do teor de extrativos.....</i>	31
3.3.3.2.	<i>Determinação do teor de lignina.....</i>	32
3.3.3.3.	<i>Determinação do teor de celulose e de hemicelulose.....</i>	33
3.3.4.	Espectrofotometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).....	33
3.3.5.	Difratometria de Raio-X (DRX)	34
3.3.6.	Fluorescência de raio-X (FRX).....	34
3.3.7.	Microscopia de varredura eletrônica (MEV)	34
3.3.8.	Área superficial (S_{BET})	35
3.3.9.	Teor de grupos funcionais oxigenados totais (OFG) - Titulação de Boehm	35
3.3.10.	pH do ponto de carga zero (pHpzc)	35
3.4.	Carbonização hidrotérmica (HTC).....	36
3.4.1.	Aparato experimental	36
3.4.2.	Procedimento experimental para carbonização hidrotérmica	36
3.4.3.	Condições operacionais para carbonização hidrotérmica	37
3.4.4.	Rendimento e análise do bio-óleo	38
3.5.	Estudos de adsorção	40
3.5.1.	Aparato experimental para adsorção.....	40
3.5.2.	Planejamento experimental para adsorção.....	41
3.5.3.	Procedimentos e condições experimentais para os estudos de adsorção	42
3.6.	Ativação do hidrocarvão	44
3.7.	Análise estatística e otimização.....	44
3.7.1.	Tratamento estatístico das respostas da HTC e da adsorção.....	44
3.7.2.	Estudos de otimização da carbonização hidrotérmica e adsorção	45
3.7.3.	Ajustes para cinética de adsorção e isotermas de equilíbrio	45
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1.	Caracterização do resíduo de acerola	47
4.2.	Carbonização hidrotérmica (HTC).....	49
4.3.	Caracterização do hidrocarvão	55
4.4.	Caracterização do bio-óleo.....	59

4.5.	Otimização da carbonização hidrotérmica	62
4.6.	Caracterização do hidrocarvão produzido nas condições ótimas (HC_{op}).....	63
4.7.	Estudo da adsorção de azul de metileno no HC_{op}.....	68
4.8.	Otimização da adsorção	71
4.9.	Cinética de adsorção e isotermas de equilíbrio.....	73
4.10.	Estudo termodinâmico	76
4.11.	Ativação do hidrocarvão	78
4.11.1.	Caracterização do HC e do HC _a	78
4.11.2.	Adsorção do azul de metileno em HC e HC _a	80
5.	CONCLUSÕES	82
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	84
7.	REFERÊNCIAS	85
8.	APÊNDICE A	102
9.	APÊNDICE B	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação de celulose, hemicelulose e lignina em células vegetais	6
Figura 2.2 – Formação da cadeia de celulose pela união de unidades β -D-glucose	7
Figura 2.3 – Estrutura da hemicelulose	8
Figura 2.4 – Estrutura da lignina	8
Figura 2.5 – Reator típico de processos hidrotérmicos para conversão de biomassas	15
Figura 2.6 - Diagrama de fases (P, T) da água e processos hidrotérmicos associados.....	16
Figura 2.7 - Mecanismos de transporte envolvidos na cinética do processo de adsorção.....	22
Figura 3.1 – Resíduo de acerola <i>in natura</i> (a) e preparado para HTC (b).....	28
Figura 3.2 – Desenvolvimento dos testes experimentais.....	29
Figura 3.3 – Esquema do aparato experimental para carbonização hidrotérmica	36
Figura 3.4 - Procedimento de recuperação e separação do bio-óleo	39
Figura 3.5 – Esquema do aparato experimental utilizado nos testes de adsorção	41
Figura 4.1 – Perfil de temperatura e pressão da carbonização hidrotérmica.....	50
Figura 4.2 – Superfície de resposta para rendimento de sólidos (SY) em função da temperatura (X_1) e tempo de residência (X_2).....	52
Figura 4.3 – Superfície de resposta para rendimento de sólidos (SY) em função da razão biomassa/água (X_3) e pH da água de alimentação (X_4)	53
Figura 4.4 – Superfície de resposta para rendimento de sólidos (SY) em função da temperatura (X_1) e velocidade de agitação (X_5)	54
Figura 4.5 – Superfície de resposta para teor de grupos funcionais oxigenados (OFG) em função do pH (X_4) e da velocidade de agitação (X_5)	55
Figura 4.6 – Difratograma DRX para o resíduo de acerola e os hidrocarvões.....	57
Figura 4.7 – Diagrama de Van Krevelen para o resíduo de acerola e os hidrocarvões	59
Figura 4.8 – Frações relativas de furfural no bio-óleo	61
Figura 4.9 – Otimização por desejabilidade da carbonização hidrotérmica para a maximização simultânea do rendimento (SY) e teor de grupos funcionais oxigenados (OFG).....	62
Figura 4.10 – Microscopia de varredura eletrônica do resíduo de acerola (a) e do HC _{op} (b) .	64
Figura 4.11 – Difratograma FT-IR para o resíduo de acerola e para o HC _{op}	65
Figura 4.12 – Difratograma DRX para o resíduo de acerola e o HC _{op}	66
Figura 4.13 – pH do ponto de carga zero para o HC _{op}	67

Figura 4.14 – Efeitos da temperatura (X_6) e do pH (X_7) na remoção do azul de metileno (Rem.) (a) e capacidade de adsorção (Q) (b)	70
Figura 4.15 – Efeitos da concentração inicial de azul de metileno (X_8) e concentração de adsorvente (X_9) na remoção do azul de metileno (Rem.) (a) e capacidade de adsorção (Q) (b)	71
Figura 4.16 – Otimização por desejabilidade para a maximização simultânea da remoção de azul de metileno (Rem.) e capacidade de adsorção (Q)	72
Figura 4.17 – Dados experimentais da cinética de adsorção do azul de metileno em HC_{op} ajustes dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.....	73
Figura 4.18 – Dados experimentais das isotermas de adsorção do azul de metileno em HC_{op} e ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich	74
Figura 4.19 – Microscopia de varredura eletrônica do HC (a) e do HC_a (b)	79
Figura 4.20 – Microscopia de varredura eletrônica do HC_a a $2500x$ (a), $5000x$ (b) e $30000x$ (c)	79
Figura 4.21 – Dados experimentais da cinética de adsorção do azul de metileno em HC e HC_a e ajustes dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Processos de conversão termoquímica	11
Tabela 2.2 – Relação entre o fator de separação (R_L) e a possibilidade de adsorção.....	25
Tabela 3.1 – Níveis do planejamento experimental para a carbonização hidrotérmica do resíduo de acerola.....	38
Tabela 3.2 – Níveis do planejamento experimental para adsorção de azul de metileno no hidrocarvão do resíduo de acerola.....	41
Tabela 3.3 – Condições experimentais para adsorção de azul de metileno.....	43
Tabela 4.1 – Análise imediata do resíduo de acerola	47
Tabela 4.2 – Fluorescência de raio-x (FRX) para resíduo de acerola	48
Tabela 4.3 – Análise de subcomponentes do resíduo de acerola.....	49
Tabela 4.4 – Planejamento experimental para HTC do resíduo de acerola e rendimento de sólidos (SY, %) e teor de grupos funcionais contendo oxigênio (OFG, mmol/g)	51
Tabela 4.5 – Condições experimentais e área superficial (S_{BET}) dos hidrocarvões	56
Tabela 4.6 – Teores de cinzas (CZ), análise elementar e razões atômicas H/C e O/C para o resíduo de acerola e hidrocarvões	58
Tabela 4.7 – Composição e rendimento de bio-óleo	59
Tabela 4.8 – Valores experimentais de SY (%) e de OFG (mmol/g) obtidos nas condições otimizadas para HTC do resíduo de acerola.....	63
Tabela 4.9 – Teor de grupos funcionais oxigenados (OFG) e área superficial (S_{BET}) do resíduo de acerola e do HC_{OP}	64
Tabela 4.10 – planejamento experimental do estudo de adsorção e seus resultados (REM e Q)	68
Tabela 4.11 – Valores experimentais de Rem. (%) e Q (mg/g) na HTC do resíduo de acerola obtidos nas condições otimizadas	72
Tabela 4.12 – Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira (Eq. 2.2) e pseudo-segunda ordem (Eq. 2.4) Para a cinética de adsorção do azul de metileno em HC_{OP}	74
Tabela 4.13 – Parâmetros dos modelos de Langmuir (Eq. 2.5) e Freundlich (EQ. 2.7) para a adsorção de azul de metileno em HC_{OP}	75
Tabela 4.14 – Parâmetro de separação adimensional de Langmuir (RL) para a adsorção de azul de metileno em HC_{OP}	76

Tabela 4.15 – Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de azul de metileno em HC _{OP}	77
Tabela 4.16 – Área superficial do hidrocarvão (HC) e do hidrocarvão ativado (HC _A)	78
Tabela 4.17 – Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira (Eq. 2.2) e pseudo-segunda ordem (Eq. 2.4) para a cinética de adsorção do azul de metileno em HC e HC _A	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ARE	Erro médio relativo
b.s.	Base seca
b.u.	Base úmida
<i>CF</i>	Teor de carbono fixo
<i>CZ</i>	Teor de cinzas
DCM	Diclorometano
DRX	Difração de raio-X
FRX	Fluorescência de raio-X
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas
HC _{op}	Hidrocarvão produzido no ponto ótimo
HTC	Carbonização hidrotérmica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MV	Teor de material volátil
RMSE	Raiz do erro médio quadrático
S _{BET}	Área superficial interpretados pelo método de Barrett-Emmett-Teller
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i>
XDR	<i>X-ray diffractometry</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

Ads	Dosagem do adsorvente	g/L
C ₀	Concentração inicial	mg/L
C _e	Concentração de equilíbrio	mg/L
C _t	Concentração no tempo t	mg/L
k ₁	Constante cinética (Pseudo-primeira ordem)	min ⁻¹
k ₂	Constante cinética (Pseudo-segunda ordem)	g/mg.min
K _c	Constante de equilíbrio de Langmuir adimensionalizada	(-)
K _F	Constante de capacidade de adsorção de Freundlich	(mg/g) (L/mg) ^{1/n}
K _L	Constante de Langmuir	L/mg
MB	Concentração inicial de azul de metíleno	mg/L
n	Constante relacionada à heterogeneidade da superfície	(-)
OFG	Teor de grupos funcionais oxigenados	mmol/g
P	Pressão	bar
Q	Capacidade de adsorção	mg/g
q _e	Capacidade de adsorção no equilíbrio	mg/g
q _{max}	Capacidade máxima de adsorção	mg/g
q _t	Capacidade de adsorção no tempo t	mg/g
Rem	Remoção	%
RL	Fator de separação	(-)
RT	Razão biomassa/água	%
SY	Rendimento de sólidos	%
T	Temperatura	°C;K
T	Tempo	min;h
ω	Taxa de agitação	rpm
ΔG°	Variação da energia livre de Gibbs	kJ/mol
ΔH°	Variação de entalpia	kJ/mol
ΔS°	Variação de entropia	kJ/molK

RESUMO

A fruticultura é uma atividade consolidada no Brasil, sendo esse o terceiro maior produtor mundial de frutas. Tal fato se deve, principalmente, às condições climáticas favoráveis. A acerola (*Malpighia emarginata* D.C.), por exemplo, é uma cultura originária da América Central, porém o Brasil é o seu maior produtor. Essa fruta é normalmente comercializada na forma de produtos processados devido à sua fragilidade e durante o processamento há uma grande geração de resíduos. A carbonização hidrotérmica (HTC) surge como uma tecnologia promissora visando o reaproveitamento desses resíduos. A HTC é um processo termoquímico que converte a biomassa, aplicando alta temperatura e pressão à mistura da biomassa com água subcrítica. Esse processo simula a coalificação natural de biomassas e gera produtos gasosos, líquidos e sólidos semelhantes aos combustíveis fósseis. Na HTC, os produtos sólidos, também chamados de hidrocarvões, são materiais carbonáceos e ricos em grupos funcionais oxigenados (OFG). As mais variadas aplicabilidades para o hidrocarvão são relatadas, como: correção de solos, combustível sólido e adsorção de poluentes ambientais. Este trabalho estudou a HTC do resíduo de acerola e aplicação do hidrocarvão, sendo dividido em quatro etapas. Na primeira, foi realizada a caracterização do resíduo de acerola visando processos de termoconversão. Na segunda etapa, a HTC do resíduo de acerola foi estudada por meio de um planejamento fatorial fracionário do tipo composto central. Foram avaliados os efeitos das variáveis de processo (temperatura, tempo de reação, razão biomassa/água, pH da água de alimentação e velocidade de agitação) sobre o rendimento de sólidos (SY) e OFG do hidrocarvão. Os produtos líquidos e sólidos nos pontos axiais do planejamento ainda foram caracterizados quanto à composição e características físico-químicas. Também foi realizada a otimização do processo com a maximização de SY e OFG. O HC_{op} ainda foi caracterizado quanto à sua estrutura físico-química. Na terceira etapa, foi estudada a adsorção do corante azul de metíleno em HC_{op}, sendo avaliada a influência da temperatura, do pH da solução, da concentração de adsorvato e da concentração de adsorvente na remoção de azul de metíleno e na capacidade de adsorção do HC_{op}. Além disso, estudos da cinética, isotermas de equilíbrio e análises termodinâmicas foram realizados. Finalmente, na última fase, foi realizada a ativação química do hidrocarvão utilizando o hidróxido de potássio como agente ativante. O hidrocarvão ativado foi caracterizado e sua aplicabilidade na adsorção de azul de metíleno foi avaliada. A caracterização do resíduo de acerola permitiu concluir que esse é um material adequado para processos de termoconversão, como a HTC. Os resultados do estudo da HTC indicaram que todas as variáveis estudadas são significativas nas respostas, sendo possível obter hidrocarvões com alto SY e OFG. Nas condições otimizadas, o HC_{op} apresentou SY de 66,70% e 7,57 mmol/g de OFG. Na avaliação da aplicabilidade do HC_{op} como adsorvente do azul de metíleno, observou-se que a adsorção, neste caso, é espontânea, endotérmica e, provavelmente, controlada pela fisssorção. Já a ativação química foi capaz de aprimorar sua área superficial de 20,30 para 348,09 m²/g e aumentar capacidade de adsorção em mais de sete vezes. Portanto, a HTC é uma tecnologia promissora para a modificação sustentável de resíduos agroindustriais, visando a sua aplicação como adsorventes de contaminantes ambientais.

Palavras-chaves: Acerola; Resíduos agroindustriais; Carbonização; Hidrocarvão; Adsorção; Grupos funcionais oxigenados; Ativação química

ABSTRACT

Fruit growing is a consolidated activity in Brazil, being this the third largest fruit producer in the world due to favorable climatic conditions. Acerola (*Malpighia emarginata* D.C.), for example, is a crop originating in Central America, but Brazil is its largest producer. This fruit is mainly consumed in the form of processed products due to its fragility. During processing there is a large generation of waste. Hydrothermal carbonization (HTC) appears as a promising technology aiming the reuse of these residues. HTC is a thermochemical process that converts biomass by applying high temperature in a suspension with subcritical water. This process simulates the natural coalification of biomasses and generates gaseous, liquid and solid products similar to fossil fuels. The solid products, also known as hydrochars, are carbonaceous materials and rich in oxygenated functional groups (OFG). The most varied applications for hydrochars are reported, such as: soil correction, solid fuel, and adsorption of environmental pollutants. The HTC of acerola residues and the hydrochar application were studied in this work, being presented in four stages. In the first one, the characterization of the acerola residue was carried out aiming thermochemical processes. In the second stage, the HTC of the acerola residue was studied using a fractional factorial design. The effects of process variables (temperature, reaction time, biomass / water ratio, pH of the feed water and stirring speed) on the solids yield (SY) and OFG of the hydrocarbon were evaluated. The liquid and solid products at the axial points were characterized in terms of composition and physical-chemical characteristics. Process optimization was also performed with the maximization of SY and OFG. The HC_{op} was characterized in terms of its physical and chemical structure. In the third stage, the adsorption of the methylene blue dye in HC_{op} was studied, being evaluated the influence of the temperature, the pH of the solution, the concentration of adsorbate and the concentration of adsorbent in the removal of methylene blue and in the capacity adsorption of HC_{op} . In addition, studies of kinetics, equilibrium isotherms and thermodynamic analyzes were performed. Finally, the chemical activation of the hydrochar was carried out using potassium hydroxide as an activating agent. The activated hydrocarbon was characterized and its applicability in the adsorption of methylene blue was evaluated. The characterization of the acerola residue allowed us to conclude that this is a suitable material for thermoconversion processes, such as HTC. The results of the HTC study indicated that all the variables studied are significant in both responses (SY and OFG), being possible to obtain hydrochars with high SY and OFG. In the optimized conditions, HC_{op} showed SY of 66.70% and 7.57 mmol/g of OFG. In assessing the applicability of HC_{op} as a methylene blue adsorbent, it was observed that the adsorption, in this case, is spontaneous, endothermic and, probably, controlled by physisorption. The chemical activation was able to improve its surface area from 20.30 to 348.09 m²/g and increase the adsorption capacity by 7.18 times. Therefore, HTC is a promising technology for the sustainable modification of agro-industrial waste, aiming at its application as adsorbents of environmental contaminants.

Keywords: Acerola, Agroindustrial waste; Carbonization; Hydrochar; Adsorption; Oxygen-containing groups; Chemical activation

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O cenário agrícola brasileiro é visto como uma das principais áreas econômicas do país. Isto em grande parte devido à mudança vivenciada nas práticas agrícolas, nas últimas décadas, que fez com que houvesse um aumento significativo na produção de frutas, vegetais, cereais, entre outros. Além do aumento da diversidade de cultivos e menor dependência das variações sazonais, tais práticas permitiram que regiões antes desfavoráveis para produção de alimentos em grande escala passassem a ser atrativas e economicamente viáveis. O cerrado brasileiro, por exemplo, passou a ser visto como um dos mais importantes polos agrícolas do Brasil (ARTUZO et al., 2019; KEARNEY, 2010).

Aliado ao aumento da produção, também houve um crescimento na procura por alimentos saudáveis. Neste contexto, as frutas se destacam, pois, são importantes fontes de vitaminas, minerais, fibras, proteínas, lipídeos e antioxidantes. Estes componentes são essenciais para a manutenção da saúde e prevenção de doenças (TEIXEIRA et al., 2018). Apesar de a ingestão média brasileira de frutas ser inferior ao recomendado pela Organização Mundial da Saúde (OMS), o consumo de frutas e hortaliças tem aumentado. Entretanto, a perecibilidade destes alimentos é uma barreira considerável para seu amplo consumo (MARTINS et al., 2019).

O processamento e comercialização de sucos e polpas congeladas é uma alternativa viável na busca pela ampliação do consumo de frutas e derivados. Outras vantagens desta alternativa é a praticidade oferecida aos consumidores e a possibilidade de armazenar e consumir frutas fora de época (ABUD; NARAIN, 2010). Entretanto, o processamento gera

resíduos que, se não são descartados corretamente, tornam-se potenciais poluidores ambientais. Estima-se que cerca de 40%, em volume, do total de frutas processadas tornam-se resíduos. Os quais são constituídos, principalmente, por frutas refugadas, cascas, sementes, caroços e bagaço (BORTOLOTTI et al., 2013; NOGUEIRA et al., 2019).

O descarte incorreto dos resíduos agroindustriais, além de contribuir para a poluição de recursos naturais, representa uma perda de energia armazenada em seus componentes. Sendo assim, utilizar resíduos agroindustriais para a produção de combustíveis e outros materiais com maior valor agregado é uma alternativa atraente para reduzir os impactos negativos dos processos industriais (VARMA; MONDAL, 2017).

Neste sentido, os processos termoquímicos surgem como uma alternativa. Tais processos geram produtos sólidos (biocarvão), líquidos (bio-óleo) e gasosos (*syngas*), sendo o produto majoritário e suas características dependentes das condições operacionais e da composição da biomassa precursora. Os processos de termoconversão são alternativas para a produção de biocombustíveis e *comodites* para a indústria de química fina, além da geração de carvões que também podem ser aplicados na correção de solos, suporte de proteínas e catalisadores, material adsorvente, entre outros (BOREL et al., 2018).

Dentre os processos de termoconversão, a carbonização hidrotérmica (HTC) tem recebido bastante atenção, pois, tem-se mostrado uma técnica simples e promissora (REZA et al., 2014). A biomassa utilizada na HTC necessita de menos pré-tratamentos quando comparada aos processos convencionais, como a pirólise. Segundo Bridgwater (2012), o material precursor para a pirólise deve apresentar um teor de umidade inferior a 10% (b.u.). Na HTC, esta etapa de pré-secagem não é necessária.

A HTC, geralmente realizada em temperaturas inferiores a 280°C, gera produtos sólidos carbonáceos, também chamados de hidrocarvões, com diversos grupos funcionais polares. Estes grupos na superfície do hidrocarvão melhoraram a afinidade com alguns adsorbatos (HU et al., 2010; WANG et al., 2005).

Sendo assim, o hidrocarvão é, comumente, estudado como adsorvente de poluentes aquáticos, como os metais tóxicos e os corantes provenientes das águas residuais de indústrias têxteis, alimentícias, tinturarias, gráficas e de papel e celulose (GEÇGEL; ÖZCAN; GÜRPINAR, 2013). Sabe-se que a poluição aquática é um problema ambiental de grande impacto na saúde do ser humano e outros organismos (SHARIFPOUR et al., 2018). Além de afetar a saúde da população, as águas contaminadas com corantes e metais ainda podem bloquear a radiação solar e envenenar a biota, causando a deterioração dos corpos aquáticos, levando a sua eutrofização (AQUINO NETO et al., 2011).

Sendo assim, o objetivo geral deste trabalho foi estudar o processo de carbonização hidrotérmica (HTC) do resíduo de acerola (*Marpighia emarginata* D.C.) e analisar as propriedades do material adsorvente obtido – o hidrocarvão. Para isto, teve-se como objetivos específicos:

- Realizar a caracterização físico-química do resíduo de acerola, visando à carbonização hidrotérmica;
- Avaliar os efeitos das variáveis de processo (temperatura, tempo de reação, razão biomassa/água, pH da água de alimentação e velocidade de agitação) sobre o rendimento de sólidos (SY) e teor de grupos funcionais oxigenados (OFG), além de caracterizar o hidrocarvão e o bio-óleo;
- Otimizar a carbonização hidrotérmica, maximizando SY e OFG;
- Caracterizar o hidrocarvão produzido no ponto ótimo quanto às suas propriedades físico-químicas;
- Estudar os efeitos da temperatura, pH da solução, concentração de azul de metileno e dosagem de adsorvente na adsorção do azul de metileno neste hidrocarvão;
- Avaliar a cinética e as isotermas de adsorção, bem como realizar estudos termodinâmicos da adsorção de azul de metileno no hidrocarvão de acerola;
- Promover a ativação química do hidrocarvão e avaliar sua capacidade de adsorção.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, foi realizado um levantamento bibliográfico abordando a caracterização das biomassas, em específico, o resíduo de acerola. Os processos de termoconversão também foram discutidos, com foco, principalmente, na carbonização hidrotérmica e seus produtos. Por fim, foi abordada a adsorção como possível aplicação do hidrocarvão e também sua ativação.

2.1. Biomassas

As biomassas são materiais orgânicos de origem animal e/ou vegetal, não-fósseis e biodegradáveis. O aproveitamento deste material está diretamente relacionado às estratégias de consumo sustentável, pois podem atuar como fontes de alimentos e matérias-primas renováveis (DAI et al., 2017). O uso alternativo de fontes de energia renováveis, como as biomassas derivadas de resíduos agroindustriais, é importante para reduzir as emissões de gases de efeito estufa liberados na queima de combustíveis fósseis, os quais são alguns dos principais responsáveis pelas mudanças climáticas.

As propriedades físicas das diversas biomassas variam consideravelmente. Essa heterogeneidade está presente não somente entre as diferentes biomassas, como também naquelas de mesma origem. Biomassas da mesma espécie podem apresentar variações em suas características devido ao cultivo em diferentes localizações geográficas, práticas de

cultivo variadas, além de padrões de chuva, clima, características genéticas e estágios de maturação (NÓBREGA et al., 2015; SILVA; DUARTE; BARROZO, 2016).

Entretanto, biomassas da mesma espécie tendem a apresentar propriedades específicas. Algumas biomassas como serragem, casca de arroz, bagaço de cana e grama são compressíveis e maleáveis. Outras são facilmente trituradas como, por exemplo, cavacos de madeira, cascas de amendoim e caroços de azeitonas (DAI; CUI; GRACE, 2012).

As biomassas também são, geralmente, materiais com elevados teores de umidade, a qual aliada aos altos valores de ângulos de repouso estático e dinâmico leva a uma baixa escoabilidade durante processos contínuos (NOGUEIRA et al., 2019). Além disso, a alta umidade de biomassas utilizadas como material de queima reduz a eficiência geral dos sistemas de combustão e pode causar corrosão de superfícies metálicas.

A literatura destaca a aplicação das biomassas como bioadsorventes, matéria-prima para produção de bicompostíveis e alimentos, dentre outros. Choudhary et al. (2017) estudaram a aplicação de folhas da planta *Lagerstroemia speciosa* como adsorvente de soluções de ouro e Naeem et al. (2017) avaliou a adsorção de urânio em cascas de *Vigna radiata*.

Trabalhos anteriores desenvolvidos no Laboratório de Sistemas Particulados (LSP) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQ-UFG) apontam possíveis aplicações de resíduos de acerola, de abacaxi e de maracujá na complementação alimentar (DA SILVA et al., 2013; DUZZIONI et al., 2013; NOGUEIRA et al., 2019; SILVA et al., 2017b; SILVA; DUARTE; BARROZO, 2016). O grupo ainda desenvolveu estudos abordando a conversão termoquímica de biomassas como resíduos de malte, coco, macadâmia e manga. Estes processos visaram à produção de bicompostíveis por meio da pirólise (ANDRADE; BARROZO; VIEIRA, 2016; BOREL et al., 2018).

Quando aplicadas como materiais precursores para produção de bicompostíveis, as biomassas apresentam diversos atrativos, pois são materiais renováveis e o dióxido de carbono (CO_2) produzido na sua queima já é contabilizado no ciclo do carbono. Além disso, as biomassas possuem atrativo potencial econômico, pois são alternativas viáveis num cenário de alta do preço de derivados petróleo. Outro fator favorável é a redução da dependência energética internacional, fator capaz de resultar conflitos geopolíticos (ROMÁN et al., 2018).

A ideia de se utilizar biomassas, especialmente as lignocelulósicas, como casca de arroz e café, madeira, caroços de azeitonas, resíduos de frutas, dentre outras, na geração de energia não é novidade. Entretanto, a crescente visibilidade dos fatores econômicos, éticos e ambientais fez com que a comunidade científica se voltasse, novamente, para a descoberta e

desenvolvimento de fontes sustentáveis de energia. Apesar de etanol ser produzido utilizando a cana-de-açúcar e milho, muitos acreditam ser antiético produzir combustíveis a partir de alimentos. Portanto, há um apelo internacional para geração de energia a partir de biomassas lignocelulósicas que antes seriam descartadas ou subutilizadas, como restos de madeiras, cascas de arroz e café, resíduos de frutas, etc. (REZA et al., 2014).

2.1.1. Biomassas lignocelulósicas

As biomassas lignocelulósicas possuem preços mais estáveis que combustíveis fósseis e são caracterizadas por serem constituídas por celulose, hemicelulose, lignina e extractivos como componentes principais. Os três primeiros são entrelaçados, quimicamente ligados através de ligações não-covalentes e reticulados. Assim, tais componentes são responsáveis pela estrutura rígida da planta (KAMBO; DUTTA, 2015).

Estima-se que, na maioria das biomassas lignocelulósicas, o conteúdo de celulose esteja entre 40% e 60%, o de hemicelulose seja de 15% a 30% e o conteúdo de lignina esteja na faixa de 10% a 25% (WANG et al., 2017a). Na Fig. 2.1, é possível observar a representação de uma disposição genérica da celulose, hemicelulose e da lignina em células vegetais.

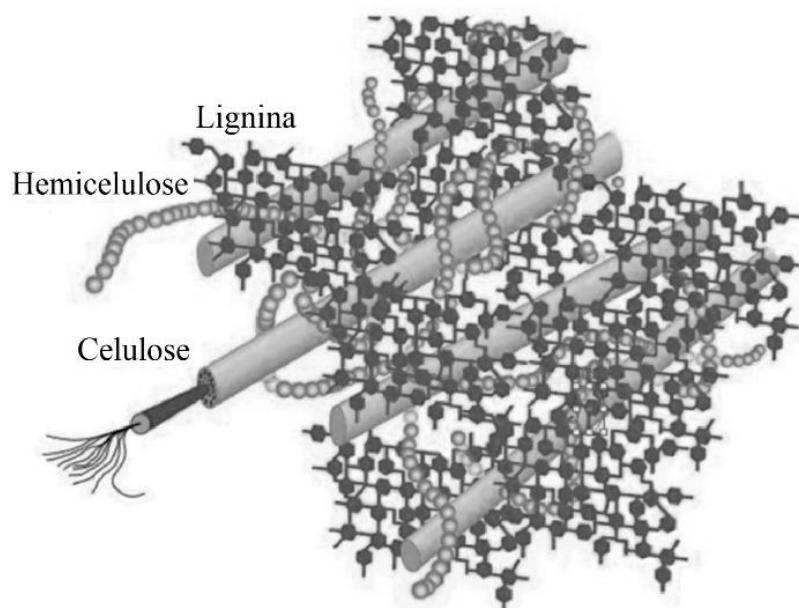


Figura 2.1 – Representação de celulose, hemicelulose e lignina em células vegetais
Fonte: Adaptado de Wang et al. (2017a)

A celulose é um polissacarídeo macromolecular linear e de cadeia longa composto por unidades de glicose unidas por ligações β -1,4-glicosídicas. Esse é reconhecido como o polissacarídeo mais abundante no planeta (BLEDZKI, 1999). A Fig. 2.2 apresenta a formação do polímero de celulose a partir da glucose.

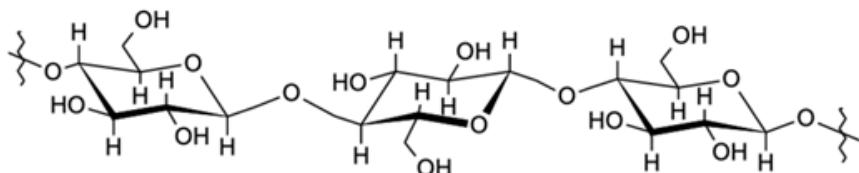


Figura 2.2 – Formação da cadeia de celulose pela união de unidades β -D-glucose
Fonte: Adaptado Morais, Nascimento e Melo (2005).

A celulose pode apresentar estruturas cristalinas variadas devido aos grupos hidroxilos que formam grandes quantidades de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (WHETTEN; SEDEROFF, 2007). Essas estruturas são reconhecidas por seus diferentes planos cristalográficos identificados por difratometria de raio-X (DRX). A estrutura mais comum é a celulose I. Ela comumente encontrada em paredes celulares de vegetais e é composta em dois subtipos: celulose I_α e celulose I_β . A celulose I_α é comum em algas enquanto a celulose I_β é mais encontrada em plantas superiores. As quantidades relativas de celuloses I_α e I_β dependem da fonte da celulose. A celulose II pode ser gerada a partir da celulose I através de dois processos distintos: regeneração (solubilização e subsequente recristalização) e Mercerização (tratamento alcalino). Já a celulose III pode ser gerada a partir da celulose I ou II através de tratamento com amônia anidra (processo reversível) (OGEDA; PETRI, 2010).

A hemicelulose, por sua vez, é composta de cadeias curtas de heteropolissacarídeos, ou seja, mais de um tipo de açúcar. Esse subcomponente é amorfo e com estrutura ramificada. As hexoses (glicose, manose e galactose) e pentoses (xilose e arabinose), bem como alguns outros sacáridos de baixo teor (ramnose e frutose), além de alguns ácidos urônicos (ácido 4-O-metil-d-glucurônico, ácido d-glucurônico e ácido d-galacturônico) e acetil estão presentes na estrutura da hemicelulose. A Fig. 2.3 representa uma estrutura típica da hemicelulose (DONATE, 2014).

Já a lignina é reconhecida como um polímero de constituição e composição complexa (Fig. 2.4). Esse componente fornece rigidez às plantas e às árvores. As plantas terrestres superiores podem, portanto, ter surgido somente após a evolução da biossíntese de

lignina, porque as funções de suporte estrutural e de transporte de água permitidas pela lignina são fundamentais para a biologia de plantas terrestres vascularizadas (RAGAUSKAS et al., 2014; WHETTEN; SEDEROFF, 2007).

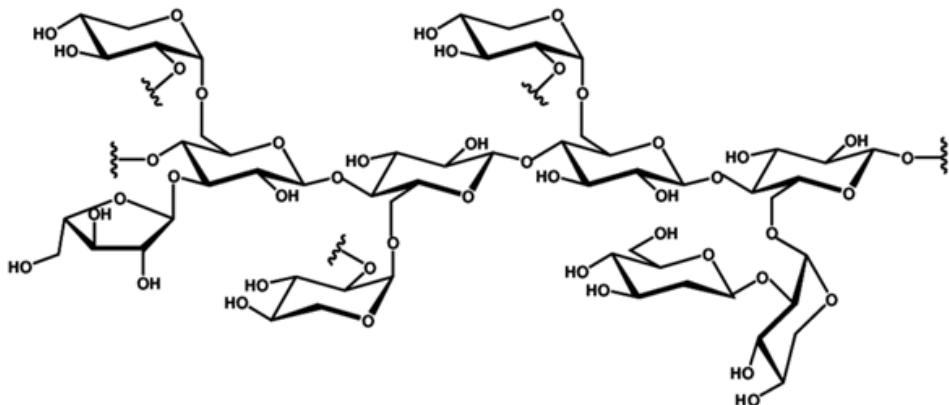


Figura 2.3 – Estrutura da hemicelulose
Fonte: Adaptado de Donato (2014).

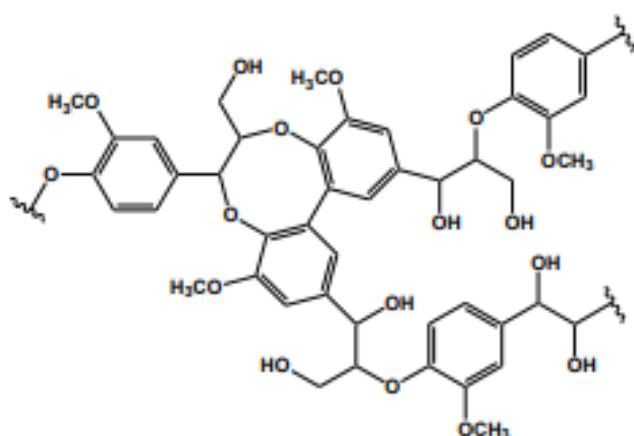


Figura 2.4 – Estrutura da lignina
Fonte: Adaptado de Donato (2014).

A formação da lignina ocorre, principalmente, por meio do acoplamento de um monômero com o polímero em crescimento. Esse é um processo simples, uma vez que a polimerização é puramente química e não controlada por enzimas ou proteínas. Muitos fenólicos (compostos aromáticos) são considerados ‘monômeros de lignina’, e eles se acoplam radicalmente e em pares-cruzados (RALPH; LAPIERRE; BOERJAN, 2019).

Finalmente, os extractivos são responsáveis por 4% a 10% da massa total da biomassa e são substâncias orgânicas com baixo peso molecular. Eles são parte da estrutura da parede celular e solúveis em água ou solventes orgânicos (KUCHELMEISTER; BAUER, 2015). De

acordo com Guo et al. (2010), os extractos da biomassa catalisam as reações de formações de ácidos e sua ausência favorece a formação de água e CO₂ durante a pirólise da biomassa.

Os resíduos provenientes do processamento de frutas são exemplos de biomassas lignocelulósicas com destaque no cenário brasileiro. Com uma colheita total superior a 40 milhões de toneladas por ano, o Brasil é o terceiro maior produtor de frutas do mundo, figurando atrás somente da China e da Índia (RAMADAN; DUARTE; BARROZO, 2018). As frutas tropicais são destaques na produção nacional e a acerola, por exemplo, é uma fruta que se adaptou bem ao clima brasileiro, sendo a produção nacional a maior do mundo.

2.1.2. Acerola (*Malpighia emarginata* D.C.)

A acerola é uma fruta tropical originária das Américas Central e do Sul e é uma fonte rica em vitamina C (MEZADRI et al., 2008; NÓBREGA et al., 2015). Além da vitamina C, esta fruta também contém aminoácidos, compostos fenólicos, que incluem antocianinas, flavonoides e carotenoides (BELWAL et al., 2018). As propriedades antioxidantes da acerola fazem com que ela seja considerada um alimento preventivo de certas doenças degenerativas associadas ao envelhecimento, como câncer e doenças cardiovasculatórias (BORTOLOTTI et al., 2013; TUMBAS ŠAPONJAC et al., 2014; VANGDAL et al., 2017).

Vários produtos derivados da acerola são usados como suplementos dietéticos e os extractos de acerola também mostram potente atividade antioxidante, anti-inflamatória, anti-hiperglicêmica, antitumoral, antigenotóxica e hepatoprotetora (BELWAL et al., 2018). Além disso, um obstáculo ao consumo *in natura* da acerola é que esse é um alimento altamente perecível e se deteriora em poucos dias após a colheita (CAETANO; DAIUTO; VIEITES, 2012). Assim, a acerola é consumida, geralmente, na forma de sucos, polpas, geleias, entre outros.

Como consequência da necessidade de se processar a acerola, grandes quantidades de resíduos são geradas. Estima-se que os resíduos podem representar até 40% do volume total processado e são, usualmente, descartados ou subutilizados (SILVA; DUARTE; BARROZO, 2016). Tais resíduos, apesar de serem orgânicos, devem ser destinados corretamente, pois o seu descarte inadequado pode trazer problemas ambientais, perda de matérias-primas e energia (NÓBREGA et al., 2015). Portanto, agregar valor aos subprodutos gerados durante o processamento de acerola é de interesse econômico e ambiental, sendo necessário o desenvolvimento de investigações científicas que possibilitem a utilização eficiente, econômica e segura deste material.

2.1.2.1. Estudos relevantes envolvendo o resíduo de acerola

A partir do ano 2000, diversos estudos explorando o aproveitamento do resíduo de acerola têm sido desenvolvidos. Dentre as principais aplicabilidades, estão a extração e a microencapsulação de compostos bioativos, a secagem para produção de farinha e alimentos secos para consumo humano e animal, além da fabricação de carvão ativado.

Rezende, Nogueira e Narain (2017) estudaram a extração convencional e assistida por micro-ondas de compostos bioativos do resíduo de acerola e os efeitos das variáveis sobre a atividade antioxidante. Os autores verificaram que a extração assistida por micro-ondas obteve melhores resultados que a técnica convencional, sendo que a concentração de etanol, a razão etanol/resíduo e o tempo de extração afetaram significativamente os teores dos compostos bioativos. Os autores ainda estudaram a microencapsulação por *spray drying* e liofilização, utilizando goma arábica e maltodextrina como agentes encapsulantes. Ambos os métodos avaliados tiveram boas respostas, sendo o *spray drying* o mais eficiente considerando o teor da maioria dos compostos avaliados, além de apresentar partículas com maior esfericidade (REZENDE; NOGUEIRA; NARAIN, 2018).

Diversos autores estudaram a secagem do resíduo de acerola visando a sua incorporação em produtos alimentícios. Os estudos englobam diversos tipos de secadores como: leito fixo em camada fina e espessa, em bandejas, leito de jorro, roto-aerado, tambor rotatório assistido por micro-ondas e leito fixo assistido por infravermelho (BORTOLOTTI et al., 2013; DUZZIONI et al., 2013; NÓBREGA et al., 2015; NOGUEIRA et al., 2019). Em todos os estudos, os autores foram capazes de apontar condições operacionais que minimizassem a degradação dos compostos bioativos e da atividade antioxidante.

Souza et al. (2018) investigou o desempenho das micropartículas de fibras de semente de *acerola* como suporte para a biossorção de íons de metais tóxicos. O procedimento foi aplicado com sucesso para remover os íons de metais do lixiviado bruto de um aterro sanitário em Mossoró - RN, mesmo na presença de vários interferentes orgânicos, o que reforça a forte interação biossorvente-adsorvente e a viabilidade desta proposta.

Silva, Lima e Messias (2015) avaliaram a possibilidade de produção de carvão ativado a partir do consórcio de fibra de coco seca, semente de acerola e bagaço de caju. O resíduo de acerola apresentou um baixo teor de cinzas e material volátil, e um alto teor de carbono fixo, sendo os resultados do resíduo de acerola superiores aos dos demais materiais.

Os autores concluíram que esse resíduo sozinho pode ser utilizado para produção de carvão ativado.

Apesar de trabalhos anteriores apresentarem resultados promissores para a aplicação do resíduo de acerola como biomassa precursora em processos de conversão termoquímica (SILVA, LIMA e MESSIAS, 2015), este tópico foi pouco explorado na literatura científica. Com isso, estudos da utilização deste resíduo em aplicações sustentáveis podem ser desenvolvidos e aprofundados.

2.2. Processos de conversão termoquímica

A conversão termoquímica envolve a decomposição de componentes orgânicos da biomassa, resultando em produtos sólidos, líquidos e gasosos (BRENNAN; OWENDE, 2010). Os produtos, seus rendimentos e as suas respectivas composições são diretamente influenciados pela biomassa, pela técnica e pelas condições de processo (BARREIRO et al., 2013). De forma geral, a Tabela 2.1 sumariza os processos de termoconversão.

Tabela 2.1– Processos de conversão termoquímica
Fonte: Adaptado de Barreiro et al. (2013)

Produto principal	Processo		Aumento da temperatura
	Seco	Úmido	
Gás	Gaseificação	Gaseificação hidrotérmica	
Líquido	Pirólise rápida	Liquefação hidrotérmica	
Sólido	Pirólise lenta (carbonização) e Torrefação	Carbonização hidrotérmica	↑

Como pode ser observado na Tabela 2.1, frações mais altas do produto desejado nos processos de conversão termoquímica variam de acordo com a temperatura de operação. Entretanto, eles ainda são, consideravelmente, dependentes do tempo de reação, da composição, da estrutura polimérica da biomassa e de suas cinzas, as quais podem catalisar algumas reações (BURATTI et al., 2018).

Também se pode observar na Tabela 2.1 que os processos de conversão termoquímica são classificados segundo o produto primário desejado (sólido, líquido ou gasoso). Além disso, eles são classificados ainda de acordo com o meio reacional, em dois grupos principais: processos secos e processos úmidos.

2.2.1. Processos secos

Dentre os processos secos, tem-se a torrefação, a carbonização (pirólise lenta), a pirólise rápida e a gaseificação. O processo de gaseificação é realizado, usualmente, com temperaturas superiores a 750°C e consiste na conversão de uma biomassa sólida e/ou líquida em um novo material na fase gasosa (BRIDGWATER, 2012). O gás resultante, geralmente chamado de *syngas*, possui um alto poder calorífico e pode ser usado para geração de energia ou produção de biocombustíveis (ALMEIDA et al., 2019). O *syngas* produzido é uma mistura gasosa de monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H₂), metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂), bem como hidrocarbonetos leves, como etano (C₂H₆) e propano (C₃H₈), e hidrocarbonetos mais pesados. Durante a gaseificação também pode haver a formação de gases indesejáveis, como ácido sulfídrico (H₂S) e clorídrico (HCl) ou gases inertes, como nitrogênio (N₂) (MOLINO et al., 2013). As principais reações da gaseificação são endotérmicas, entretanto a oxidação parcial da biomassa é uma reação exotérmica.

Assim, as reações devem ocorrer em condições pobres em oxigênio, a fim de que apenas parte da biomassa seja oxidada para produzir dióxido de carbono e energia, o que aciona uma segunda etapa do processo. As principais reações que ocorrem durante a fase de oxidação são descritas a seguir (ALMEIDA et al., 2019; MOLINO et al., 2013):



Já a pirólise pode ser dividida em pirólise lenta, também chamada de pirólise convencional ou carbonização e pirólise rápida. Apesar de os produtos majoritários serem os sólidos para a pirólise lenta (carbonização) e líquidos para a pirólise rápida, eles se diferem

pela temperatura média do processo, taxa de aquecimento, tempo de residência e atmosfera reacional.

Enquanto a pirólise lenta é realizada com temperatura média de 400°C, baixas taxas de aquecimento e tempo de residência variando de horas até dias, a pirólise rápida ocorre com temperatura média de 500°C, altas taxas de aquecimento e tempos de residências na ordem de segundos. As temperaturas médias descritas são utilizadas, pois os componentes característicos da biomassa lignocelulósica são degradados termicamente, geralmente, na faixa de temperatura entre 300°C e 500°C (ROY; DIAS, 2017).

Estes processos ainda se diferem quanto à atmosfera em que ocorrem as reações. Enquanto a pirólise rápida ocorre em atmosfera inerte, a pirólise lenta é realizada tanto em atmosferas inertes ou pobres em oxigênio (O_2) (BRIDGWATER, 2012; DEMIRBAŞ, 2000).

O principal produto desejado na pirólise rápida é a fração líquida, também conhecida como bio-óleo. Este possui um notório conteúdo energético e pode ser aproveitado em câmaras de combustão, motores a diesel e turbinas (CHIARAMONTI; OASMAA; SOLANTAUSTA, 2007). Entretanto, a utilização direta do bio-óleo pirolítico ainda é limitada devido a algumas características indesejáveis, como: resquícios de carvão no bio-óleo, presença de multifases líquidas, fácil envelhecimento, alto índice de acidez, variabilidade das propriedades físico-químicas, e pouca estabilidade térmica durante o armazenamento (ALVAREZ-CHAVEZ et al., 2019).

Os compostos oxigenados presentes no bio-óleo são responsáveis pela instabilidade, devido a reações de polimerização e condensação, acidez proveniente da contribuição de grupos carboxílicos e redução da densidade energética. Já os compostos nitrogenados podem formar gomas e provocar a instabilidade no armazenamento e a instabilidade térmica do óleo. Além disto, componentes nitrogenados podem gerar óxidos de nitrogênio (NO , NO_2 – NO_x), os quais são poluentes atmosféricos (PRADO; RAO; DE KLERK, 2017).

Recentemente, a fim de reduzir a fração de compostos oxigenados e nitrogenados no óleo produzido durante a pirólise, diversas pesquisas têm sido realizadas visando alterar as rotas reacionais através da adição de um catalisador apropriado, seja *in situ* ou *ex situ*. Andrade et al. (2018) compararam a qualidade do bio-óleo gerado na pirólise rápida catalítica com hidrotalcita *in situ* com a pirólise não-catalítica da microalga *Chamydomonas reinhardtii*. Os autores verificaram que o bio-óleo produzido a partir da pirólise catalítica diminuiu o

índice de compostos nitrogenados, o que indica que a adição de um catalisador de hidrotalcita pode melhorar a composição do bio-óleo.

Finalmente, a torrefação é um processo muitas vezes definido como pré-carbonização. Ela é realizada na fase endotérmica da pirólise, em atmosfera inerte ou não-oxidante e em baixa temperatura, geralmente, entre 200°C e 300°C (BURATTI et al., 2018). Nestas condições, a biomassa perde a umidade, tem sua hemicelulose degradada e ainda perde compostos de baixo poder calorífico, como o ácido acético e frações de fenol. A degradação da hemicelulose ocorre em temperaturas mais amenas que os demais macro componentes e, portanto a torrefação conserva parcialmente os teores de celulose e lignina (PROTÁSIO et al., 2012).

Este tratamento térmico é capaz de reter cerca de 70% da massa inicial e 90% de todo conteúdo energético (SILVA et al., 2017a). A torrefação valoriza a biomassa elevando-a a um combustível sólido. O produto sólido é formado principalmente por celulose e lignina, com baixas razões H/C e O/C e maiores teores de carbono fixo que a matéria-prima (LEE et al., 2012).

2.2.2. Processos úmidos

Os processos úmidos utilizam a água quente-comprimida em condição subcrítica ou supercrítica como meio reacional. Uma das vantagens de utilização da água como meio de reação é que a etapa de pré-secagem do material não é requerida. Com isso, há a possibilidade de utilizar o material úmido, reduzindo a demanda energética associada à etapa de pré-secagem da matéria-prima.

Os processos úmidos são conhecidos por simular os processos naturais de degradação da biomassa e a coalificação. A associação do calor e da pressão ao longo do tempo atuando em biomassas acumuladas no solo, continental ou marítimo, deram origem às reservas de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos. O carvão foi formado principalmente a partir de plantas terrestres, enquanto o petróleo e gás foram produtos da degradação do fitoplâncton e zooplâncton. Assim, aplicar altas pressões e temperaturas à matéria orgânica é uma forma de acelerar os caminhos naturais para formação de combustíveis (LIBRA et al., 2011). Os processos hidrotérmicos são realizados em reatores do tipo autoclave. A Fig. 2.5 apresenta um reator típico para os processos hidrotérmicos.



Figura 2.5 – Reator típico de processos hidrotérmicos para conversão de biomassas
Fonte: Lohri et al. (2018)

As rotas de reação durante os processos de conversão termoquímica nos processos secos e úmidos são similares, sendo provável que as vias de degradação pirolíticas (secas) ocorram, em certa medida, também em condições hidrotermais (HASHAIKEH et al., 2007). Entretanto, os mecanismos reacionais são conhecidos apenas parcialmente devido à grande complexidade dos materiais precursores e as diversas rotas reacionais possíveis. Dentre os principais mecanismos descritos, inclui-se: hidrólise, desidratação, descarboxilação, aromatização e recondensação.

No entanto, diferentemente dos processos secos, a hidrólise, que exibe uma menor energia de ativação, é o mecanismo que inicia a degradação hidrotérmica da biomassa. Portanto, os principais componentes da biomassa são menos estáveis sob condições hidrotermais, o que leva a temperaturas de decomposição mais baixas quando comparadas àquelas da degradação pirolítica seca (BOBLETER, 1994).

A temperatura de operação é definida, assim como nos processos secos, de acordo com o produto desejado. Esta variável apresenta grande influência no rendimento e qualidade dos produtos. Na Fig. 2.6, são apresentadas as condições da fase aquosa durante os tratamentos hidrotérmicos.

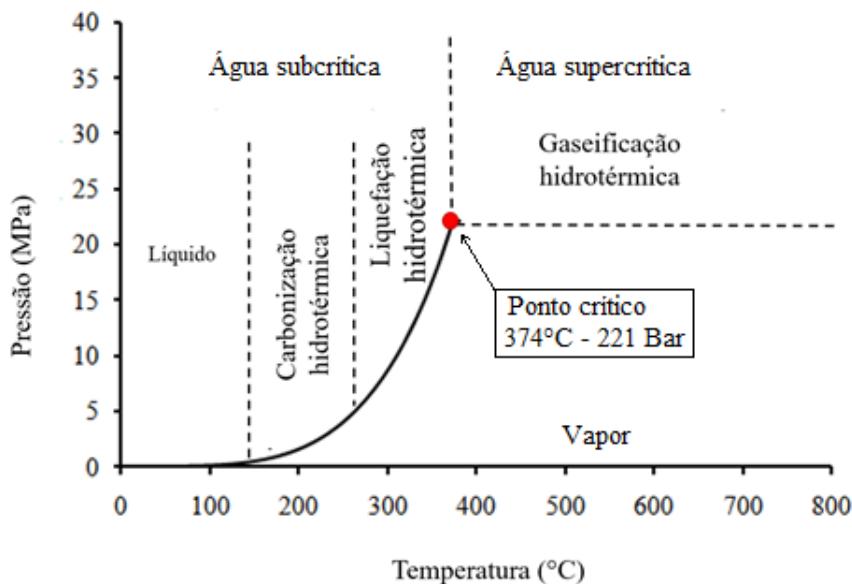


Figura 2.6 - Diagrama de fases (P, T) da água e processos hidrotérmicos associados
Fonte: Adaptado de Kambo e Dutta (2015)

Conforme pode ser observado, a gaseificação hidrotérmica (HTG) ocorre em temperaturas superiores a 374°C e pressões acima de 221 bar, condição a partir da qual a água se encontra em estado crítico. A liquefação hidrotérmica (HTL) utiliza, geralmente, temperaturas de 280°C a 374°C. Por sua vez, a carbonização hidrotérmica (HTC) é realizada em temperaturas que variam de 150°C a 280°C (LIBRA et al., 2011; SABIO et al., 2016).

Com a introdução do calor, a ligação de hidrogênio da água começa a enfraquecer, permitindo a dissociação da água em íons hidrônio (H_3O^+) e íons hidroxila (OH^-). Este enfraquecimento das ligações de hidrogênio faz com que a água atue como catalizador ácido/básico, reduzindo a energia de ativação e permitindo novos caminhos reacionais que não são possíveis nas condições operacionais dos processos secos (TOOR; ROENDAHL; RUDOLF, 2011). Além disso, a água passa a atuar como reagente, produto e também solvente (KRONHOLM; HARTONEN; RIEKKOLA, 2007).

A água, utilizada como meio reacional nos processos hidrotérmicos, apresenta várias vantagens, pois, é ecologicamente segura, amplamente disponível e relativamente barata. Durante estes processos, a água é mantida em estado líquido através do aumento da pressão. A combinação de altas temperaturas e pressões altera as propriedades físicas e químicas da água, como: densidade, viscosidade, constante dielétrica, acidez, etc. (YU; LOU; WU, 2008).

Em temperatura e pressão ambientes, a constante dielétrica da água é 78,5 e, logo antes do ponto crítico ($T=374^\circ C$, $P=221$ bar), a constante dielétrica passa a ser 10. Assim,

quanto mais próximo do ponto crítico, a água mais se comporta como solvente orgânico, sendo capaz de dissolver compostos como os hidrocarbonetos (BILLER; ROSS, 2011).

2.2.2.1. *Carbonização hidrotérmica (HTC)*

Friedrich Bergius (1884-1949) realizou os primeiros experimentos envolvendo a HTC. Em 1911, estudando a produção de hidrogênio através da oxidação de carvão, Bergius observou que quando turfa foi utilizada como material precursor, um resíduo carbonáceo com características e composição semelhante ao do carvão natural foi obtido. Em consequência deste trabalho e sua sequência, Bergius foi laureado com o prêmio Nobel em Química pela invenção e desenvolvimento de processos químicos em alta pressão (TITIRICI et al., 2015).

Após os primeiros trabalhos, o desenvolvimento da HTC foi, de certa forma, cadenciado durante o sec. XX. Já em 1982, Ruyter (1982) estudou o enriquecimento de materiais de baixo valor agregado, variando desde resíduos de biomassa a carvão sub-betuminoso, através de processos hidrotérmicos. No início do sec. XXI, surgiram os primeiros trabalhos envolvendo a síntese de materiais carbonáceos esféricos a partir de açúcares, como a glucose (WANG et al., 2001).

Na carbonização hidrotérmica, a hemicelulose e a celulose podem ser hidrolisadas em monômeros e oligômeros, enquanto, na maior parte, a lignina não é afetada (PETERSEN; LARSEN; THOMSEN, 2009). Os produtos líquidos da carbonização hidrotérmica também podem ser fracionados através da extração com solventes polares, como diclorometano, hexano, entre outros. A fase solúvel em solventes orgânicos é, geralmente, a fração desejada do produto líquido devido ao potencial de aplicação como biocombustível e em indústrias de química fina. A qualidade desta fase solúvel ainda pode ser melhorada através da hidro-desoxigenação catalítica (REZA et al., 2014). Os principais produtos líquidos são formados nos primeiros 20 min de reação. Após o período inicial de reação, o rendimento de líquido é reduzido, favorecendo o aumento no rendimento de sólidos e gases (KNEŽEVIĆ; VAN SWAAIJ; KERSTEN, 2009).

Comparando com a torrefação (processo seco), a HTC é realizada em temperaturas levemente inferiores. Enquanto a HTC ocorre em temperaturas entre 150 e 280°C, a torrefação se dá entre 200 e 300°C. Dessa forma, o hidrocarvão possui maior poder calorífico superior (PCS) quando comparado com aquele obtido na torrefação em temperaturas e tempos de reação semelhantes (YAN et al., 2010).

As biomassas utilizadas na HTC são as mais variadas possíveis. Diversos autores já exploraram a carbonização hidrotérmica de açúcares (DEMIR-CAKAN et al., 2009; KANG et al., 2012), lignina e celulose (SEVILLE; FUERTES, 2009; WIKBERG et al., 2015), madeiras (GAO et al., 2016; HAMMUD; SHMAIT; HOURANI, 2015; REZA et al., 2013), lodos e esgotos (HE; GIANNIS; WANG, 2013; PARSHETTI et al., 2013) e alguns resíduos agroindustriais (BASSO et al., 2016; BENAVENTE; CALABUIG; FULLANA, 2015), entre outros.

Os hidrocarvões obtidos a partir da carbonização hidrotérmica possuem diversas aplicações. Estudos têm mostrado as possibilidades de se utilizar os hidrocarvões como suportes de proteínas, aditivos para o melhoramento de solos e substitutos de turfa como meio de crescimento orgânico, combustíveis sólidos e adsorventes de poluentes aquáticos, como corantes e metais tóxicos (LYNAM et al., 2011).

Castro et al. (2017) avaliaram a aplicação do hidrocarvão de glucose como suporte da proteína lectina. A imobilização também foi realizada usando a lectina ConBr marcada com isotiocianato de fluoresceína e, para avaliar a imobilização no hidrocarvão, foi usada a análise de emissão de fluorescência. Os autores observaram que a presença dos grupos NH_2^+ e NH_3^+ nas proteínas sofreram atração eletrostática com os grupos COO^- presentes nos hidrocarvões. Ainda foi constatado que, após a conjugação com o hidrocarvão em testes de hemaglutinação, foi preservada a propriedade aglutinante da lectina para eritrócitos (glóbulos vermelhos).

Diversos estudos avaliaram a possibilidade de aplicar o biocarvões com a finalidade de conservar ou melhorar o solo. A estrutura porosa destes carvões pode aumentar o crescimento das plantas, reduzindo os fatores de estresse abiótico como na ocorrência de seca, em que o carvão aumenta a capacidade de retenção de água, ou a retenção de nutrientes pelo aumento da capacidade de troca de cátions. Além disso, os biocarvões reduzem a concentração de íons de metais pesados e outros compostos fitotóxicos (resíduos de pesticidas) no solo através da adsorção (BARGMANN et al., 2013).

Entretanto, para se utilizar os hidrocarvões com esta finalidade, é importante realizar uma avaliação do risco genotóxico e fitotóxico. Busch et al. (2013) observaram que hidrocarvões industriais (CS-Carbon Solutions) exibiram resultados significativamente negativos, em adições acima 5% v/v de hidrocarvão ao solo houve a inibição total da germinação de nabo (*Brassica rapa*) e milho (*Zea mays*). Entretanto, foi verificado que pós-tratamentos biológicos eliminaram completamente os efeitos tóxicos do hidrocarvão que

passaram a estimular o crescimento. Acredita-se que a fitotoxicidade do hidrocarvão, a qual não se observa em biocarvões de mesmas biomassas, se deve ao fato de que substâncias tóxicas geradas nos processos continuam aderidas ao produto da HTC, enquanto naqueles carbonizados em fornos, estas substâncias tóxicas são evaporadas durante a termoconversão (BARGMANN et al., 2013).

Visando a utilização do hidrocarvão como combustível, Sabio et al. (2016) estudaram a influência das variáveis temperatura, tempo de residência e razão biomassa/água na carbonização hidrotérmica da pele de tomate. Os autores observaram que tanto a temperatura, a razão biomassa/água e o tempo de residência tiveram efeitos positivos na densificação energética. Resultados similares foram observados também por Park, Lee e Kim (2018) para carbonização hidrotérmica de algas. Em todos os estudos, foram observados PCS substancialmente superiores para os hidrocarvões em relação ao da biomassa original, chegando a densificações energéticas de 60%.

Wang et al. (2017b) também estudaram a produção de hidrocarvão visando sua aplicação como combustível sólido, verificando o efeito do pH do meio reacional da HTC. Os autores observaram que ajustando o pH da água de alimentação, com ácido acético, o PCS apresentou maiores valores.

Outra aplicação clássica dos hidrocarvões é como adsorvente. Eles têm sido utilizados na remoção de poluentes ambientais como metais pesados e contaminantes orgânicos. Os estudos da adsorção de metais em hidrocarvões incluem: cobre (LIU; ZHANG; WU, 2010), cádmio (REGMI et al., 2012), chumbo (ZHAO; MA; ZHENG, 2018; ZHOU et al., 2017) e zinco (SUN et al., 2015). Entre as substâncias orgânicas, os estudos incluem: azul de metileno (ALATALO et al., 2016; ISLAM et al., 2017; RONIX et al., 2017; ZHAO; MA; ZHENG, 2018), corante laranja 10 (MUTHUKKUMARAN; ARAVAMUDAN, 2017), tetraciclina (ZHU et al., 2014) e diclofenaco de sódio, ácido salicílico e flurbiprofeno (FERNANDEZ et al., 2015). A fim de aprimorar a aplicabilidade do hidrocarvão na adsorção, ainda pode ser a realizada a ativação deste material, aumentando sua área superficial.

2.3. Carvão ativado

O carvão ativado é um dos materiais adsorventes mais utilizados no mundo para o tratamento de gases e águas residuais (ISLAM et al., 2015). Ele é conhecido por sua grande

área superficial específica, porosidade, alta estabilidade físico-química e excelente reatividade superficial. As matérias-primas comumente usadas para a produção tradicional de carvão ativado são madeira, carvão, resíduos de petróleo, turfa, linóleo e polímeros, os quais são caros e não-renováveis. Portanto, diversos pesquisadores têm se concentrado na preparação de carvão ativado utilizando precursores alternativos sustentáveis e de baixo custo, incluindo resíduos agrícolas, como: casca de arroz, palha de milho, bagaço etc. (TAN et al., 2017). Nesse contexto, o hidrocarvão pode ser aplicado como material precursor a fim de produzir um carvão ativado com melhor qualidade (FERNANDEZ et al., 2015; ISLAM et al., 2017).

A produção do carvão ativado pode ser realizada através de duas vias: a ativação física e a ativação química. A ativação física envolve a carbonização da matéria-prima seguida pela ativação em altas temperaturas (entre 800°C e 1100°C) na presença de gases oxidantes, como dióxido de carbono ou vapor d'água (ISLAM et al., 2017).

Na ativação química, o material precursor é impregnado com os agentes ativantes químicos (desidratantes) tais como: cloreto de zinco ($ZnCl_2$), cloreto de ferro III ($FeCl_3$), hidróxido de sódio ($NaOH$), hidróxido de potássio (KOH), ácido fosfórico (H_3PO_4), dentre outros. Após a impregnação, a pasta obtida é seca e, em seguida, o material é pirolisado em temperaturas que variam de 500°C a 850°C na ausência de oxigênio. Após a etapa de pirólise, o material carbonizado é lavado com uma solução ácida ou básica a fim de retirar eventuais agentes ativantes residuais e expor a estrutura porosa do carvão ativado, aprimorando a sua capacidade de adsorção (TAN et al., 2017).

2.4. Adsorção

A adsorção é um processo em que um componente, chamado adsorvato, é transferido de uma fase líquida ou gasosa para uma fase sólida, chamada adsorvente. Este fenômeno físico-químico é amplamente empregado em diversos setores industriais, como na remoção de corantes de efluentes de indústrias têxteis e remoção de cobre das cachaças (LIMA et al., 2009; LUCENA et al., 2013).

Há, basicamente, dois tipos de adsorção: a adsorção física (fissorção) e a adsorção química (quimissorção). Estes dois fenômenos podem ocorrer em conjunto ou separadamente. Sendo assim, a distinção de quando uma substância é adsorvida química ou fisicamente não é facilmente identificável.

A fissorção é um termo amplo que é usado para descrever todos os processos de adsorção que incluem as interações eletrostáticas mais fracas, como as ligações de Van der

Waals, dipolo permanente e dipolo induzido. Por serem fracas, estas ligações podem ser facilmente quebradas (SIMS; HARMER; QUINTON, 2019). Então, esse tipo de adsorção é, geralmente, rápida e reversível. A adsorção física ocorre em toda superfície do adsorvente, podendo ser em multicamadas. Ela ocorre quando as forças intermoleculares atrativas das moléculas na fase fluida e fase sólida são maiores que as forças de atração entre as moléculas do próprio fluido.

A quimissorção ocorre quando o adsorvato se liga covalentemente ao substrato através do compartilhamento ou transferência efetiva de elétrons. Por isso, a adsorção química se dá apenas em sítios ativos específicos e, sendo assim, ela também é chamada de localizada. As interações neste tipo de adsorção possuem ordem de magnitude superior a das interações na fisissorção. Por depender de reações em sítios específicos, a quimissorção ocorre apenas em monocamada.

Apesar de não ser simples distinguir quando ocorre a adsorção química ou física, existem distinções importantes nos parâmetros termodinâmicos dos dois processos. As forças de ligação para a fisissorção, geralmente, são inferiores a 84 kJ/mol, enquanto na quimissorção estes valores estão no intervalo de 84-420 kJ/mol. A energia livre de Gibbs (ΔG°) também é dependente do tipo de adsorção. Para a adsorção física, os valores de ΔG° ficam entre 0 e -20 kJ/mol. Já para a adsorção química, ΔG° varia de -80 a -400 kJ/mol (KUO; WU; WU, 2008).

Diversos fatores externos e próprios dos adsorvato e adsorvente influenciam no processo de adsorção. Dentre estes fatores, pode-se citar a temperatura, o pH do meio, pH do ponto de carga zero do adsorvente, a área superficial e as propriedades do adsorvato. A adsorção pode ser avaliada ainda pela cinética e pelas isotermas de adsorção.

A transferência de massa é, geralmente, a etapa limitante na adsorção e ela pode se dar por meio de quatro etapas diferentes (KUO; WU; WU, 2008):

- Transferência de massa externa: envolve a transferência das moléculas do adsorvato na fase fluida;
- Difusão no filme: englobando a transferência da fase fluida para a superfície externa da partícula de adsorvente;
- Difusão no poro: está relacionada com a difusão do adsorvato para o interior dos poros;
- Difusão na superfície: envolve a difusão do adsorvato ao longo de toda superfície do adsorvente.

Essas etapas são mais bem visualizadas na Fig. 2.7:

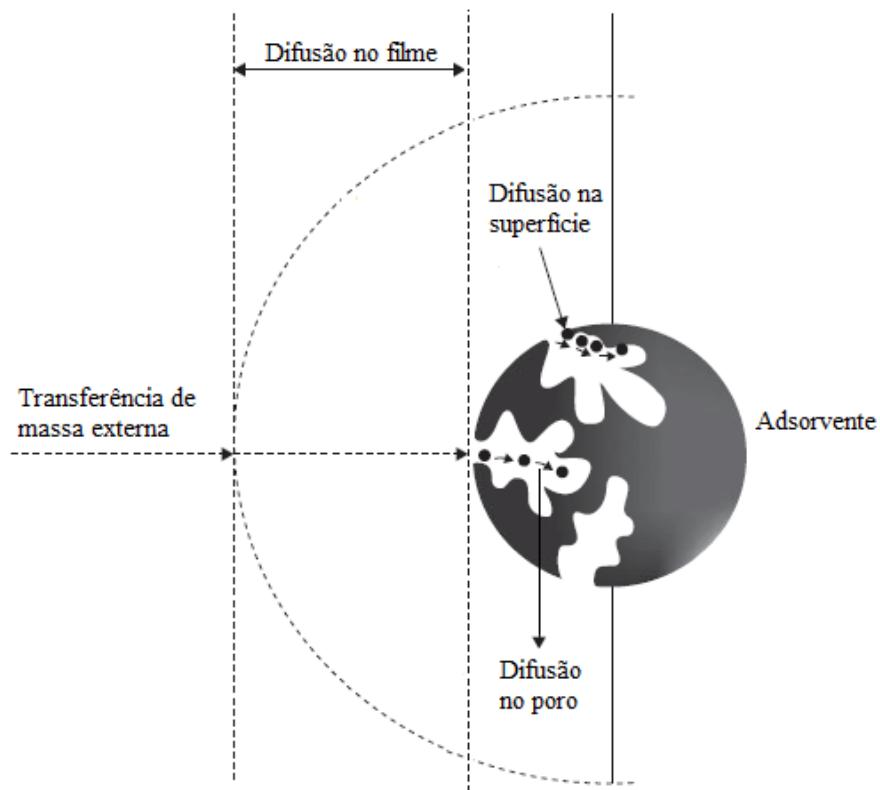


Figura 2.7 - Mecanismos de transporte envolvidos na cinética do processo de adsorção
Fonte: Adaptado de Çeçen e Aktas (2011)

2.4.1. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é expressa como a taxa em que o adsorvato é removido da fase fluida pelo adsorvente ao longo do tempo. A velocidade de adsorção pode ser afetada por diversos fatores, como: temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros. Vários modelos são apresentados na literatura para descrever a cinética da adsorção. Os modelos empregados com maior frequência são os de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Estes modelos são ditos modelos cinéticos lineares e são utilizados para determinar o mecanismo que controla o processo de adsorção (reação química, controle pela transferência de massa, etc.). Em alguns processos, estes modelos não são suficientes para descrever completamente o mecanismo de adsorção. Nestes casos, deve-se utilizar os modelos da difusão intrapartícula (MUTHUKKUMARAN; ARAVAMUDAN, 2017).

2.4.1.1. *Modelo de pseudo-primeira ordem*

Este modelo também é conhecido como modelo de Lagergren e é bastante utilizado na interpretação da cinética de adsorção de componentes orgânicos e diversos adsorventes. Sua representação matemática é dada pela Eq. 2.1:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (2.1)$$

Em que: q é a quantidade de adsorvato adsorvido no tempo t (mg/g), q_e é a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g), k_1 é a constante da taxa na pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

Aplicando a condição inicial de $q=0$ quando $t=0$ e integrando, obtém-se a Eq. 2.2 (OCAMPO-PÉREZ et al., 2012):

$$qt = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.2)$$

2.4.1.2. *Modelo de pseudo-segunda ordem*

O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser representado pela Eq. 2.3:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 q \quad (2.3)$$

Em que k_2 é a constante da taxa na pseudo-segunda ordem (g/mg min).

Aplicando também $q=0$ quando $t=0$ e integrando, obtém-se a Eq. 2.4 (OCAMPO-PÉREZ et al., 2012):

$$qt = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2.4)$$

2.4.2. Isotermas de adsorção

Dados do equilíbrio de adsorção são essenciais na análise de um processo de separação por adsorção. O equilíbrio é dito quando o adsorvato, em contato com o adsorvente, permanece com concentração constante na fase fluida (C_e). Neste ponto, também pode ser determinada a capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio (q_e). As isotermas são construídas plotando q_e versus C_e a partir de dados experimentais. Os dois modelos descritos na literatura mais utilizados para ajustar os dados das isotermas são os modelos de Langmuir e de Freundlich (GEÇGEL; ÖZCAN; GÜRPINAR, 2013; MUTHUKKUMARAN; ARAVAMUDAN, 2017).

2.4.2.1. *Modelo de Langmuir*

O modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre em sítios homogêneos e específicos no adsorvente. Estes sítios existem em números definidos, com energias equivalentes. Cada um deles é capaz de comportar uma única molécula do adsorvato e não permite a interação de umas com as outras. Este modelo é aplicado com sucesso em muitos processos em que a adsorção ocorre em monocamada (LANGMUIR, 1918). A Eq. 2.5 representa a Isoterma de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.5)$$

Em que: K_L é a constante de interação adsorvato/adsorvente (L/mg).

A Isoterma de Langmuir ainda pode ter suas características representadas pela constante adimensional R_L , denominada parâmetro de equilíbrio ou fator de separação. O fator de separação R_L é definido na Eq. 2.6:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.6)$$

Este fator prediz a forma da isoterma e se o processo será favorável, desfavorável, linear ou irreversível. A relação entre o fator de separação e o tipo de isoterma é apresentada na Tabela 2.2 (ZHOU et al., 2017):

Tabela 2.2 – Relação entre o fator de separação (R_L) e a possibilidade de adsorção

Fator de separação R_L	Tipo de isotermas/processo
$R_L=0$	Irreversível
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L=1$	Linear
$R_L>1$	Desfavorável

2.4.2.2. *Modelo de Freundlich*

O modelo de Freundlich considera a heterogeneidade da superfície e assume que a adsorção ocorre em locais com diferentes níveis de energia de adsorção. Este modelo pode ser aplicado a sistemas não-ideais, com superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (FREUNDLICH, 1907). A Eq. 2.7 representa a isotermas de Freundlich:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.7)$$

Em que: K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ((mg/g) $(L/mg)^{1/n}$) e a constante relacionada à heterogeneidade da superfície é dada por n (-).

2.4.3. Análise termodinâmica

A fim de avaliar a natureza do processo, i.e., se este é endotérmico ou exotérmico, além da espontaneidade e aleatoriedade, são realizadas análises termodinâmicas a partir dos dados das isotermas de equilíbrio. Os parâmetros termodinâmicos fornecem informações adicionais sobre alterações energéticas associadas ao processo de adsorção (ANASTOPOULOS; KYZAS, 2016).

Na maioria dos estudos de adsorção, utiliza-se as equações explicitadas nas Eq. 2.8 e 2.9 (MUTHUKKUMARAN; ARAVAMUDAN, 2017) para determinar os parâmetros termodinâmicos, como mudança na energia livre (ΔG°), na entalpia (ΔH°) e na entropia (ΔS°). Para calcular tais parâmetros, deve-se obter as isotermas para duas ou mais temperaturas (ANASTOPOULOS; KYZAS, 2016).

$$\ln(Kc) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2.8)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.9)$$

Em que: K_C é a constante de equilíbrio de Langmuir adimensionalizada, i.e., o produto da constante de equilíbrio de Langmuir e a densidade do fluido (BRIÃO et al., 2017), ΔS° é a mudança de entropia (kJ/molK), ΔH° é a variação de entalpia (kJ/mol), ΔG° é a mudança de energia livre de Gibbs (kJ/mol) e T é a temperatura do processo de adsorção em Kelvin.

Em vários estudos, os parâmetros termodinâmicos dos fenômenos de adsorção são calculados empregando as constantes de equilíbrio derivadas das constantes de várias isotermas de adsorção. Comumente, a dimensionalidade da constante de equilíbrio termodinâmica K_C é negligenciada. Isto resulta em confusões quanto à magnitude e ao sinal dos parâmetros calculados. Milonjic (2007) propôs que se utilize densidade da solução como um fator de correção. Esta metodologia foi posteriormente desenvolvida também por Liu, Zhang e Wu (2010) e Zhu et al. (2014).

A revisão bibliográfica apresentada neste capítulo auxiliou na compreensão da caracterização de biomassas e dos processos de termoconversão. Ainda, foi abordada a possível aplicação do hidrocarvão como adsorvente de poluentes ambientais. Ainda proporcionou a compreensão do estado da arte e auxiliou na redução do acúmulo de erros experimentais e metodológicos durante a execução deste trabalho.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais, os aparelhos experimentais e as metodologias utilizadas nas caracterizações da biomassa e dos produtos. Também foram apresentadas as metodologias utilizadas para a carbonização hidrotérmica e para a adsorção. A análise estatística e a Função Desejabilidade, técnica utilizada em otimizações com mais de uma variável resposta, também são abordadas.

3.1. Material

Os resíduos de acerola utilizados neste trabalho foram obtidos da indústria de polpas de frutas e sucos Fruteza, localizada no estado de São Paulo, sudeste do Brasil. O teor inicial de umidade foi de, aproximadamente, 80,0% (b.u.). Para garantir a homogeneidade, os resíduos foram secos a $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$, moídos e peneirados para obtenção de partículas com granulometria de 0,125 a 2,00 mm. Em seguida, as amostras foram armazenadas em sacos de polietileno selados e dispostos em dessecador até a realização dos experimentos.

A Figura 3.1 apresenta o resíduo de acerola *in natura* (a) e após a secagem, moagem e separação na granulometria desejada (b).



Figura 3.1 – Resíduo de acerola *in natura* (a) e preparado para HTC (b)

3.2. Etapas experimentais

O desenvolvimento experimental deste trabalho se deu em 4 (quatro) etapas, conforme o fluxograma apresentado na Fig. 3.2. A primeira delas foi a caracterização do resíduo de acerola. Foram realizadas as análises imediatas, elementar e somativa, além da espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), difratometria de raio-X (DRX), fluorescência de raixo-X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), determinação da área superficial (S_{BET}) e determinação do teor de grupos funcionais oxigenados totais (OFG).

Na segunda etapa, foi avaliada a carbonização hidrotérmica do resíduo de acerola. Para isto, foi executado um planejamento experimental do tipo composto central (PCC), avaliando os efeitos da temperatura, tempo reacional, razão biomassa/água, pH da água de alimentação e velocidade de agitação no rendimento de sólidos (SY) e OFG. Para os testes dos pontos axiais do planejamento, foram analisados os hidrocarvões e o bio-óleo. Os hidrocarvões foram caracterizados por S_{BET} , DRX e análise elementar, já o bio-óleo foi analisado por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS).

Ainda na segunda etapa, foi realizada uma otimização, maximizando o SY e OFG e o hidrocarvão obtido nas condições ótimas (HC_{op}) foi caracterizado por MEV, S_{BET} , titulação de Boehm, FT-IR, DRX e pH do ponto de carga zero (pHzpc).

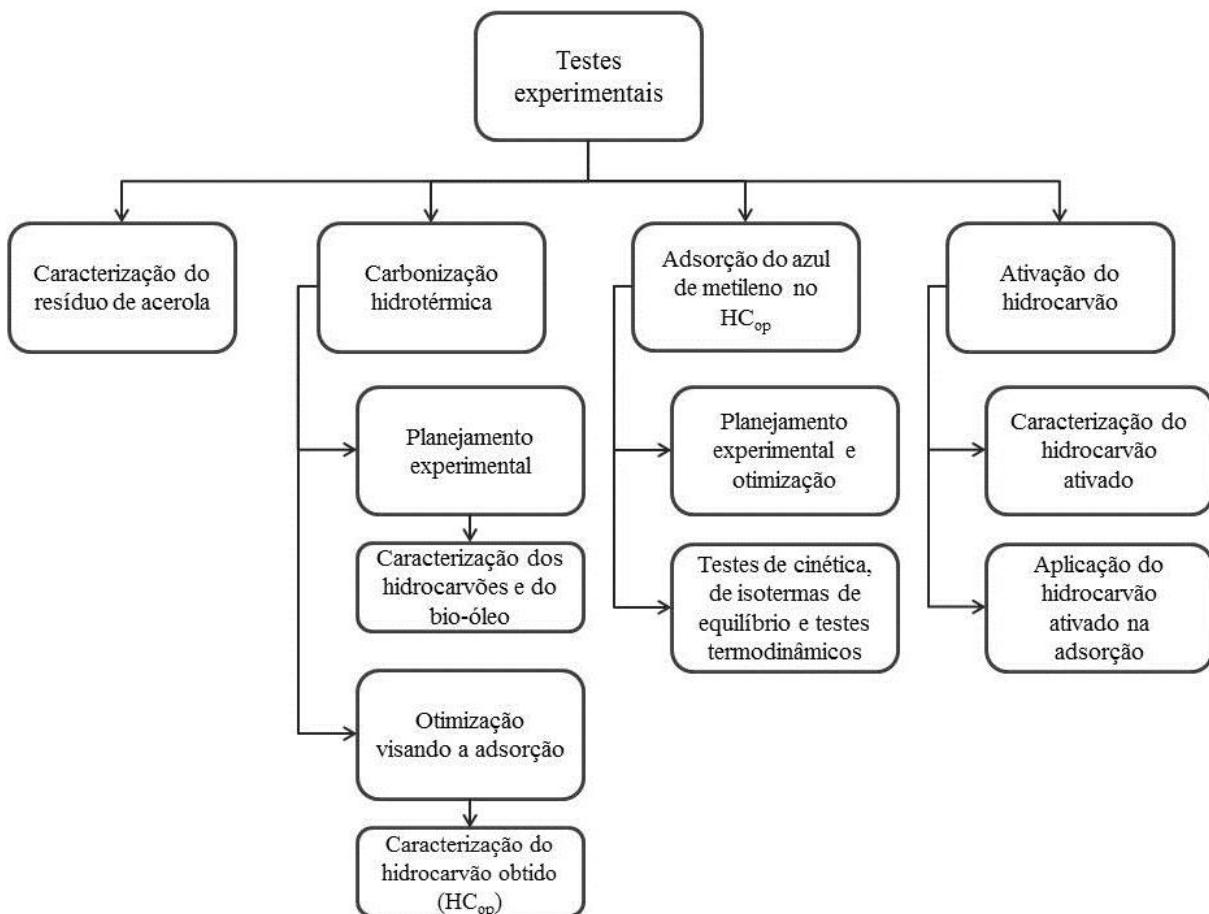


Figura 3.2 – Desenvolvimento dos testes experimentais

Na terceira etapa, o HC_{op} foi aplicado na adsorção do corante azul de metileno. Para isto, foi realizado um PCC a fim de estudar os efeitos de temperatura, pH da solução, concentração de azul de metileno e concentração de adsorvente. Ainda foram realizados testes cinéticos, de isotermas de equilíbrio e análises termodinâmicas a fim de compreender o processo de adsorção.

Finalmente, na quarta etapa, foi realizada a ativação química do hidrocarvão produzido na maior temperatura. O hidrocarvão ativado foi caracterizado e então avaliada sua aplicação como adsorvente.

3.3. Caracterização físico-química da biomassa, do hidrocarvão e do bio-óleo

A seguir, são apresentadas as metodologias adotadas neste trabalho para a caracterização físico-química das amostras de resíduo de acerola, dos hidrocarvões e do bio-óleo.

3.3.1. Análise imediata

Na análise imediata, determinaram-se os teores de umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo. Estas análises foram feitas em triplicatas e seguindo as normas da ASTM.

3.3.1.1. *Umidade (% base úmida)*

O teor de umidade foi determinado utilizando o método ASTM- E871-82 adaptado. As amostras foram submetidas ao aquecimento em estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$. O tempo de 24 h foi suficiente para garantir que a variação de massa em pesagens consecutivas fosse inferior a 0,2% da massa total (ASTM INTERNATIONAL, 1998b). O teor de umidade na amostra foi determinado conforme a Eq. 3.1:

$$\% \text{umidade} = \frac{m_i - m_f}{m_i - m_c} \quad (3.1)$$

Em que: m_i é a massa inicial total do conjunto amostra e recipiente, m_f é a massa final total da amostra e do recipiente e m_c é a massa do recipiente.

3.3.1.2. *Teor de cinzas (CZ)*

O teor de cinzas foi determinado utilizando como base o método ASTM E1534-93. A amostra foi incinerada a 690°C durante 4h, sendo a taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. A contagem do tempo foi iniciada ao atingir o patamar de 690°C (ASTM INTERNATIONAL, 1998a). O percentual de cinzas na amostra foi calculado conforme a Eq. 3.2:

$$\text{CZ (\%)} = \frac{m_f - m_c}{m_i - m_c} \quad (3.2)$$

3.3.1.3. *Teor de material volátil (MV)*

Para a determinação do teor de voláteis, utilizou-se como base o método ASTM E872-82 com modificações para mufla. Nesta análise, as amostras, em cadinhos com tampas, foram submetidas à temperatura de $950 \pm 20^\circ\text{C}$ por um intervalo de tempo de 7 min em mufla

(ASTM INTERNATIONAL, 1998c). O teor de voláteis na amostra foi calculado conforme a Eq. 3.3:

$$MV(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i - m_c} \quad (3.3)$$

3.3.1.4. Teor de carbono fixo (CF)

Para a determinação do teor de carbono fixo, utilizou-se a diferença (Eq. 3.4) considerando os teores determinados anteriormente, conforme a norma ASTM Standard D3172-89 (ASTM INTERNATIONAL, 2002).

$$CF(\%) = 100 - MV(\%) - CZ(\%) \quad (3.4)$$

3.3.2. Análise elementar

Nesta análise, determinaram-se os teores dos compostos elementares: carbono (%C), hidrogênio (%H), nitrogênio (%N) e enxofre (%S). O equipamento utilizado foi o CHNS/O 2400 (Perkin Elmer). O teor de oxigênio na amostra foi determinado por diferença, conforme a Eq. 3.5:

$$\%O = 100 - (%C + %H + %N + %S + CZ) \quad (3.5)$$

3.3.3. Análise somativa

Esta análise compreende a determinação dos teores de extractivos, hemicelulose, celulose e lignina presentes nos resíduos. Ela foi realizada em duplicata conforme a metodologia apresentada por Morais et al. (2010).

3.3.3.1. Determinação do teor de extractivos

A determinação dos extractivos foi realizada através de extração em Soxhlet. Para isto, foi preparado um cartucho de extração com cerca de 4 g da amostra seca. 150 mL de acetona foram adicionadas ao balão do conjunto de extração. Todo o conjunto foi colocado

em manta aquecedora e conectado a um condensador. O número de refluxos foi ajustado para seis a cada hora e o tempo de extração foi de 4 h.

Ao final das 4 horas de extração, o solvente foi recuperado até que o volume final do balão fosse de, aproximadamente, 20 mL. Este volume foi transferido para um recipiente e o balão lavado com pequenas quantidades de solvente para evitar perdas. O recipiente foi então levado à estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ por uma hora. O material foi então resfriado em dessecador e a massa aferida em balança analítica com precisão de 10^{-4} g. O teor de extrativos foi calculado através da Eq. 3.6:

$$\%extrativos = \frac{m_f - m_c}{m_a} \times 100 \quad (3.6)$$

Em que: m_f é a massa final do recipiente com a amostra e resfriado, m_c é a massa do recipiente e m_a é a massa inicial da amostra.

3.3.3.2. Determinação do teor de lignina

O teor de lignina foi determinado pelo método de Klason. Para isto, cerca de 1g da amostra seca e moída e após a remoção dos extrativos foi resfriada em geladeira em contato com 17,0 mL de solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 72% (m/m). Após esta etapa, a mistura da amostra com solução de ácido sulfúrico foi macerada e deixada em repouso 24 h à temperatura ambiente.

Após este período, a amostra foi transferida para um balão com capacidade de 1 L e 345 mL de água destilada adicionados. Esta solução foi mantida em fervura e refluxo por 4 h. O início deste período foi marcado no início da fervura.

Ao final desta etapa, a lignina insolúvel foi filtrada em funil de vidro sinterizado (ASTM tipo 4) e lavada até pH neutro. A torta retida foi seca em estufa por 24 h a $105 \pm 3^\circ\text{C}$. O teor de lignina insolúvel foi determinado através da Eq. 3.7:

$$\%lignina_{insolúvel} = \frac{m_{LI}}{m_a} \times 100 \quad (3.7)$$

Em que: m_{LI} é a massa de lignina insolúvel filtrada e m_a é a massa inicial da amostra.

3.3.3.3. Determinação do teor de celulose e de hemicelulose

Primeiramente, foi determinado o teor de holocelulose adicionando cerca de 3 g de biomassa (seca e sem extractivos) em 120 mL de água destilada. O recipiente com a mistura foi colocado em um banho termostatizado à temperatura de $70 \pm 2^\circ\text{C}$. Em seguida foram adicionadas alíquotas de 1 mL de ácido acético glacial e 2,5 g de hipoclorito de sódio, evitando que o gás produzido fosse perdido. A mistura foi mantida em constante agitação e novas alíquotas foram adicionadas duas novas vezes com o período de 1h de intervalo.

Após esta etapa, a solução foi resfriada a 10°C e então filtrada em funil de vidro sinterizado nº 2. O material retido no funil foi lavado com água destilada a 5°C até o pH do eluído igual ao da água de lavagem. O resíduo fibroso foi seco em estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ por 24h. O teor de holocelulose foi calculado conforme a Eq. 3.8:

$$\%holocelulose = \frac{m_{holocelulose}}{m_{amostra}} \times 100 \quad (3.8)$$

Já a celulose foi obtida adicionando 15 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 17,5% (*m/m*) a 1,0 g da holocelulose seca obtida anteriormente. Após 2 min de descanso, a amostra com solução de NaOH foi macerada por 8 min. Em seguida, 40 mL de água destilada foram adicionadas e a solução resultante filtrada em funil de buchner com placa porosa filtrante de vidro sinterizada n°2. O resíduo no funil foi lavado com água destilada até pH constante e seco em estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ por 24h. O teor de celulose foi calculado conforme a Eq. 3.9:

$$\%celulose = \frac{m_{celulose}}{m_{amostra}} \times 100 \quad (3.9)$$

A hemicelulose foi obtida pela diferença do teor de holocelulose e celulose, como apresentado na Eq. 3.10:

$$\%hemicelulose = \%holocelulose - \%celulose \quad (3.10)$$

3.3.4. Espectrofotometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Esta análise foi realizada a fim de identificar grupos funcionais e ligações químicas presentes nas amostras. Os espectros de FT-IR foram obtidos utilizando um espectrofotômetro

IR Prestige-21 (Shimadzu) no intervalo de 4000-400 cm⁻¹ com pastilhas de KBr (brometo de potássio) com o número de varreduras de 32 *scans* e a resolução de 4 cm⁻¹. A razão amostra/KBr foi mantida constante em 2,5% a fim de permitir comparação da intensidade dos espectros.

3.3.5. Difratometria de Raio-X (DRX)

A difração de raios-X (DRX) foi realizada com o intuito de identificar características estruturais das amostras de resíduo de acerola e hidrocarvão, especificamente, as composições cristalinas das amostras. Esta análise foi executada num equipamento Shimadzu do modelo DRX-6000, com radiação Cu K α (1,540 Å). As análises foram realizadas utilizando 2 Θ entre 5° e 40° com um passo de 0,02° e tempo de contagem de 2 s por passo.

3.3.6. Fluorescência de raio-X (FRX)

Os elementos inorgânicos do resíduo de acerola foram determinados por meio da fluorescência de raio-X (FRX). A análise de FRX foi realizada através de um espectrômetro pré-calibrado (S8 TIGER, Bruker). A biomassa foi misturada a um ligante (Multimix, PXR-200) e a mistura foi homogeneizada e, posteriormente, utilizada na confecção de pastilhas com auxílio de uma prensa hidráulica manual e com carga aplicada 300 kN durante 30s. A aquisição dos dados foi feita através do pacote de análise padronizado QUANTEXPRESS.

3.3.7. Microscopia de varredura eletrônica (MEV)

Microscopia de varredura eletrônica (MEV) permitiu avaliar a estrutura superficial da amostra de resíduo de acerola e hidrocarvão. As amostras foram fixadas em *stubs* de alumínio com fita dupla face de carbono. Em seguida, foram recobertas com uma fina camada de ouro com auxílio de um metalizador (Leica, modelo SCD 050). As amostras foram observadas usando um microscópio de varredura eletrônico (Carl Zeis, modelo EVO MA10) trabalhando com uma tensão de 10 kV e uma distância de trabalho de 10 mm.

3.3.8. Área superficial (S_{BET})

As áreas superficiais das amostras foram determinadas utilizando um ASAP 2020 (Micromeritics), com experimentos de adsorção de nitrogênio realizados a 77 K e interpretados pelo método de Barrett-Emmett-Teller (BET). Os testes de adsorção e dessorção foram realizados a pressões relativas $P/P_0=0,07\text{--}0,99$ e $P/P_0=0,99\text{--}0,12$, respectivamente. As áreas superficiais específicas (S_{BET}) das amostras foram adquiridas a pressões relativas $P/P_0=0,07\text{--}0,14$ (AHN et al., 2013). A degaseificação foi realizada na temperatura de 90°C mantida por 240 min. A taxa de aquecimento foi de 1°C/min.

3.3.9. Teor de grupos funcionais oxigenados totais (OFG) - Titulação de Boehm

A titulação de Boehm foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Fan et al. (2011) a fim de determinar o teor de grupos funcionais oxigenados. Resumidamente, colocou-se 0,1 g da amostra em 30 mL de solução 0,1 mol/L de hidróxido de sódio (NaOH), carbonato de sódio (Na_2CO_3) ou bicarbonato de sódio (NaHCO_3). As misturas foram agitadas à temperatura ambiente durante 24 h. Em seguida, cada solução foi filtrada e o excesso foi titulado com ácido clorídrico (HCl). Na titulação de Boehm, assume-se que NaOH neutraliza os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos, o Na_2CO_3 neutraliza os grupos carboxílicos e lactônicos, e, finalmente, o NaHCO_3 neutraliza apenas os grupos carboxílicos. O teor de grupos funcionais oxigenados totais (OFG) foi determinado como sendo a soma dos teores de grupos carboxílicos, fenólicos e lactônicos.

3.3.10. pH do ponto de carga zero (pHpzc)

O pH do ponto de carga zero (pHpzc) foi determinado usando a metodologia descrita por Khan, Shahjahan e Khan (2018). Essa análise indica o pH em que a área superficial da amostra se encontra neutra. Resumidamente, o pH de alíquotas de 40 mL de soluções de NaCl (0,01 mol/L) foi ajustado entre 1,75 e 11,75 através da adição de soluções de NaOH/HCl (0,1 mol/L). Em seguida, 0,1 g da amostra foi adicionado a cada solução de NaCl e o pH final da solução foi medido após 48 h. O pH_{pzc} foi determinado como sendo a intersecção entre curvas de pH inicial *versus* final e pH (final) = pH (inicial).

3.4. Carbonização hidrotérmica (HTC)

3.4.1. Aparato experimental

Um esquema do aparato experimental usado para a carbonização hidrotérmica (HTC) é mostrado na Fig. 3.3.

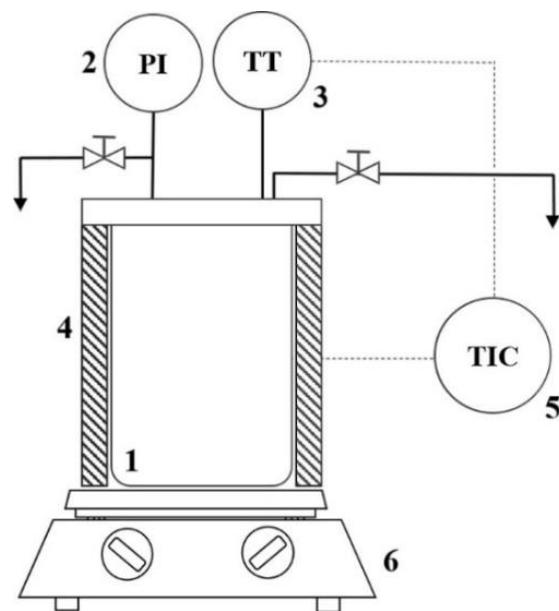


Figura 3.3 – Esquema do aparato experimental para carbonização hidrotérmica

Todos os experimentos foram realizados em um reator em batelada de aço inoxidável com volume útil de 250 cm³ (1). O aparato experimental também foi equipado com um medidor de pressão (2) capaz de medir pressões de até 70 bar, um termopar do tipo K (3) e um aquecedor de resistência elétrica em coleira (4) controlada por um controlador proporcional-integral-diferencial (PID) (5). A velocidade de agitação foi ajustada usando um agitador magnético (6).

3.4.2. Procedimento experimental para carbonização hidrotérmica

Antes de se iniciar o planejamento experimental, a velocidade de agitação proporcionada pelo agitador magnético foi calibrada. Para isto, foi utilizada uma câmera de alta velocidade que captura imagens a 500 quadros por segundo. A partir das imagens obtidas, foi possível aferir os níveis de agitação.

Para as corridas experimentais, foram utilizados 50 mL de água deionizada com diferentes quantidades de precursor e os níveis de pH ajustados com soluções de hidróxido sódio e/ou ácido acético 0,1 mol/L. Depois de adicionar a biomassa e água, o reator foi devidamente fechado e a taxa de agitação ajustada. O sistema então foi aquecido usando um aquecedor do tipo coleira. Ao atingir a temperatura definida para o experimento, a contagem do tempo de reação foi iniciada. Depois de decorrido o tempo reacional, o sistema foi desligado. Em seguida, o reator foi resfriado até a temperatura ambiente e então despressurizado. O produto sólido foi separado por filtração a vácuo utilizando papel de filtro (4-12 µm). O filtrado foi armazenado para posterior extração e análise do bio-óleo. O hidrocarvão ainda foi lavado com água deionizada e colocado em estufa a 105 ± 3°C durante 24 h para secagem. O rendimento sólido (SY) foi calculado usando a Eq. 3.11:

$$SY(\%) = \frac{m_{HC}}{m_{BIO}} \times 100 \quad (3.11)$$

Em que: m_{HC} é a massa de hidrocarvão seco e m_{BIO} é a massa da biomassa de resíduos de acerola.

O tempo de reação compreende o momento em que a temperatura fixada para o experimento foi atingida e o instante em que a resistência elétrica foi desligada.

3.4.3. Condições operacionais para carbonização hidrotérmica

Na realização de ensaios experimentais, utilizou-se o Planejamento Composto Central Fracionado com cinco variáveis: temperatura (T), tempo de residência (t), razão biomassa/água (RT), pH da água de alimentação (pH) e taxa de agitação (ω). As faixas experimentais escolhidas para cada variável foram determinadas com base em testes preliminares, restrições operacionais e revisão na literatura (ÁLVAREZ-MURILLO et al., 2015; KANNAN; GARIEPY; RAGHAVAN, 2017; SABIO et al., 2016). Na Tabela 3.1, são apresentados os níveis de cada variável do planejamento experimental e seus valores reais correspondentes. Os níveis das variáveis codificadas X_1 , X_2 , X_3 , X_4 e X_5 estão correlacionados com as variáveis decodificadas T, t, RT, pH e ω , respectivamente, que podem ser obtidos por meio da Eq. 3.12 à Eq. 3.16.

Tabela 3.1 – Níveis do planejamento experimental para a carbonização hidrotérmica do resíduo de acerola

Variável codificada	Variável decodificada	Nível				
		-α=-1,72	-1	0	+1	α=1,72
X ₁	T (°C)	154	165	180	195	206
X ₂	t (h)	0,7	2,5	5,0	7,5	9,3
X ₃	RT (%)	1,8	4,0	7,0	10,0	12,2
X ₄	pH (-)	1,8	4,0	7,0	10,0	12,2
X ₅	ω (rpm)	450	889	1500	2111	2550

$$X_1 = \frac{T(^\circ C) - 180}{15} \quad (3.12)$$

$$X_2 = \frac{t(h) - 5,0}{2,5} \quad (3.13)$$

$$X_3 = \frac{RT(%) - 7,0}{3,0} \quad (3.14)$$

$$X_4 = \frac{pH(-) - 7,0}{3,0} \quad (3.15)$$

$$X_5 = \frac{\omega(rpm) - 1500}{611} \quad (3.16)$$

As respostas consideradas foram o rendimento de sólidos (SY) e o teor de grupos funcionais oxigenados (OFG).

3.4.4. Rendimento e análise do bio-óleo

Para os pontos axiais do planejamento experimento, foi calculado o rendimento do bio-óleo e sua composição foi analisada. O líquido obtido após a filtração era composto por uma mistura de bio-óleo e resíduos não voláteis. Um esquema do procedimento de recuperação e separação do produto líquido é mostrado na Fig. 3.4.

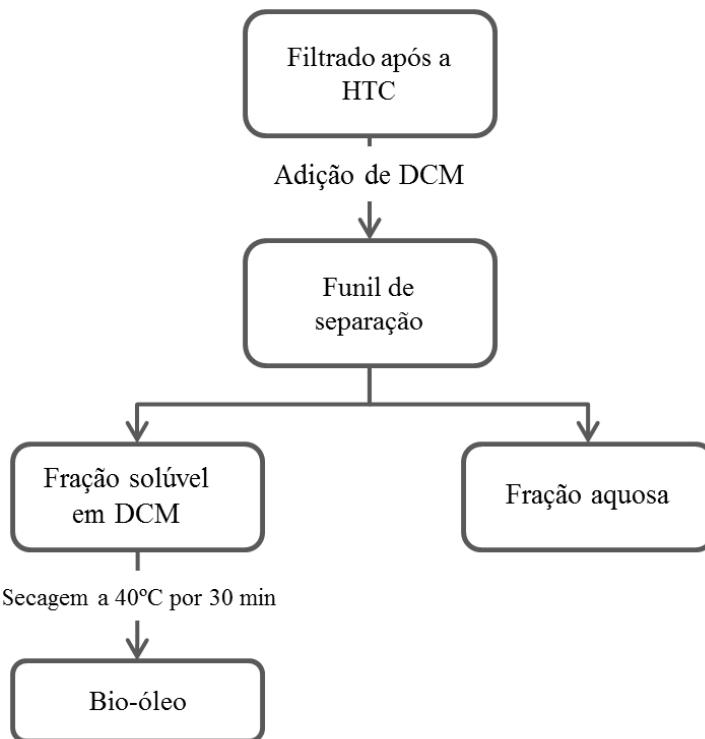


Figura 3.4 - Procedimento de recuperação e separação do bio-óleo

A separação do bio-óleo foi realizada por meio de extração líquido-líquido com diclorometano (DCM) como solvente orgânico. Nesta etapa, 25 mL do filtrado obtido após o experimento da carbonização hidrotérmica foi adicionado a 25 mL de DCM em um funil de separação. A mistura foi agitada manualmente por 5 min e deixada em descanso para a separação das fases (BILLER; ROSS, 2011; EBOBI, 2018). O bio-óleo foi extraído para a fração solúvel em DCM e as duas fases então coletadas em recipientes diferentes.

Uma alíquota da fração solúvel em DCM foi analisada por cromatografia gasosa combinada com espectrometria de massa (GC/MS QP2010 Plus). A relação de divisão utilizada foi de 30:1. A velocidade linear foi fixada em 25,6 cm/s e o fluxo de purga a 3 mL/min. A temperatura inicial do forno GC foi ajustada para 45°C e mantida por 4 min; então ela foi aumentada para 280°C a uma taxa de aquecimento de 3°C/min. A temperatura da injeção foi de 250°C e a temperatura da interface cromatografia/espectrômetro foi de 275°C. Foi utilizada uma coluna Rtx-1701 GC 195 de 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e uma espessura de película de 0,25 µm para separar os componentes. As atribuições para os picos principais foram realizadas usando dados de tempo de retenção, por meio da biblioteca NIST versão 05 com um índice de similaridade superior a 80%.

Para o cálculo do rendimento de bio-óleo (BY), uma alíquota de 5 mL da fração solúvel em DCM foi seca a 40°C em estufa por 30 min para evaporação do solvente. Ao final,

o bio-óleo obtido foi resfriado em um dessecador até atingir a temperatura ambiente e sua massa (m_{BO}) aferida em balança analítica com precisão de 10^{-4} g. Com base em relações de proporcionalidade, a massa total de bio-óleo gerado em um dado experimento (m_{BOT}) foi determinada por meio da Equação 3.17. O procedimento foi realizado em triplicata para cada experimento. Por fim, o rendimento de bio-óleo foi calculado de acordo com a Equação 3.18:

$$m_{BOT}(\text{mg}) = \frac{m_{BO}V_{filtrado}}{5} \quad (3.17)$$

$$BY(%) = \frac{m_{BOT}}{m_{BIO}} \times 100 \quad (3.18)$$

Em que: m_{BO} (mg) é a massa de bio-óleo na alíquota, $V_{filtrado}$ (mL) é o volume total do filtrado obtido e m_{BIO} é a massa de biomassa.

3.5. Estudos de adsorção

Para estudar as propriedades de adsorção do hidrocarvão do resíduo de acerola, o azul de metileno foi escolhido por ser um corante catiônico comumente utilizado nas indústrias médica, têxtil e gráfica. Além disso, o azul de metileno, frequentemente, serve como um composto modelo para a adsorção de contaminantes orgânicos catiônicos, devido à sua forte tendência a ser adsorvido em sólidos (BULUT; AYDIN, 2006; HAMEED; DIN; AHMAD, 2007; WENG; LIN; TZENG, 2009). Nos estudos de adsorção, foram investigados os efeitos da temperatura (T), pH da solução (pH), concentração inicial de azul de metileno (MB) e dosagem de adsorvente (Ads).

3.5.1. Aparato experimental para adsorção

Os experimentos de adsorção do azul de metileno foram realizados em um reator de vidro com capacidade de 100 mL (1) com agitação mecânica (2) e temperatura controlada por um banho termostático com precisão de $\pm 1^\circ\text{C}$ (3). Um esquema do aparato experimental é apresentado na Fig. 3.5.

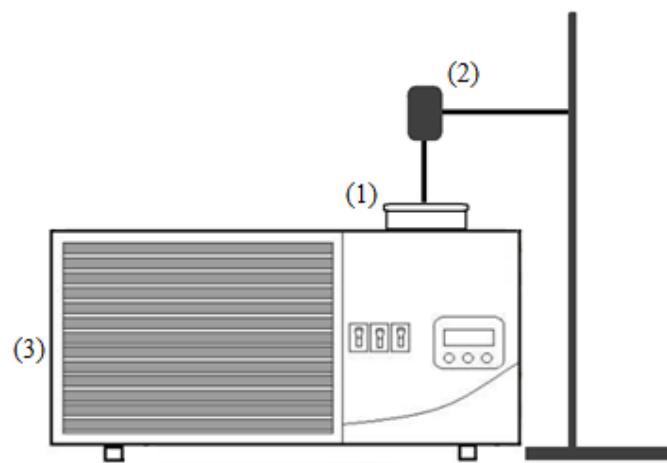


Figura 3.5 – Esquema do aparato experimental utilizado nos testes de adsorção

3.5.2. Planejamento experimental para adsorção

Um Planejamento Composto Central (PCC) foi utilizado para estudar os efeitos da temperatura (T), pH inicial da solução (pH), concentração inicial de azul de metileno (MB) e dosagem do adsorvente (Ads). Na Tabela 3.2, são apresentados os níveis de cada variável do planejamento experimental e seus valores reais correspondentes. Os níveis de X_6 , X_7 , X_8 e X_9 estão correlacionados com as variáveis decodificadas T, pH, MB e Ads, podendo ser obtidos por meio da Eq. 3.19 à Eq. 3.22.

Tabela 3.2 – Níveis do planejamento experimental para adsorção de azul de metileno no hidrocarvão do resíduo de acerola

Variável codificada	Variável decodificada	- $\alpha = -1,72$	-1	0	+1	$\alpha = 1,72$
X_6	T (°C)	12,8	20,00	30,00	40,00	47,2
X_7	pH (-)	1,8	4,0	7,0	10,0	12,2
X_8	MB (mg/L)	28,1	100,0	200,0	300,0	371,9
X_9	Ads (g/L)	0,46	1,00	1,75	2,50	3,04

$$X_6 = \frac{T(\text{°C}) - 30}{10} \quad (3.19)$$

$$X_7 = \frac{\text{pH}(-) - 7,0}{3,0} \quad (3.20)$$

$$X_8 = \frac{MB(\text{mg/L}) - 200,0}{100,0} \quad (3.21)$$

$$X_9 = \frac{Ads(\text{g/L}) - 1,75}{0,75} \quad (3.22)$$

As respostas consideradas foram a eficiência de remoção (Rem) e a capacidade de adsorção do hidrocarvão (Q). Rem e Q foram calculados utilizando as Eqs. 3.23 e 3.24, respectivamente:

$$Rem(%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3.23)$$

$$Q(\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (3.24)$$

Em que: C_0 é a concentração inicial de azul de metileno (mg/L), C_t é a concentração de azul de metileno na solução em 60 min de contato (mg/L), m é a massa de adsorvente (g) e V é o volume da solução (L).

3.5.3. Procedimentos e condições experimentais para os estudos de adsorção

Antes de cada experimento, a solução de azul de metileno foi preparada na concentração desejada e o pH foi ajustado adicionando pequenas quantidades de soluções de HCl e/ou NaOH (0,1 mol/L). Então, 40 mL da solução foram adicionadas ao reator, a agitação iniciada e o banho termostático foi ligado na temperatura definida para o experimento. A temperatura da solução foi medida a cada 5 min com um termômetro de mercúrio e, ao atingir a temperatura definida, a massa de adosorvente (HC_{op} ou hidrocarvão ativado) foi adicionada à solução. Então a contagem do tempo de contato foi iniciada. A massa de adsorvente foi calculada para cada experimento com base na dosagem de adsorvente previamente definida.

Após cada experimento, uma alíquota da solução foi recolhida e centrifugada a 4000 rpm durante 30 min para separar as fases aquosa e sólida. O método espectrofotométrico

a um comprimento de onda de 665 nm foi usado para determinar a concentração de corante residual no sobrenadante. A curva de calibração é apresentada no Apêndice A.

Na Tabela 3.3 é apresentada uma comparação das condições experimentais para os experimentos envolvendo o estudo da adsorção.

Tabela 3.3 – Condições experimentais para adsorção de azul de metileno

	Planejamento experimental	Cinética de adsorção	Isotermas de equilíbrio
Volume (mL)	40	40	40
Agitação (rpm)	225	225	225
Tempo (min)	60	0 – 300	300
Temperatura (°C)	12,8 – 47,2	30,0	12,8, 30,0 e 47,2
pH (-)	1,8 – 12,2	7,0	7,0
MB (mg/L)	28,1 – 371,9	200	28,1-371,9
Ads (g/L)	0,46 – 3,04	1,75	1,75

Os procedimentos experimentais para os estudos de adsorção foram semelhantes, sendo todas as corridas experimentais realizadas a 225 rpm com 40 mL de solução. Já o tempo de contato variou de acordo com o experimento, sendo de 60 min para todos os testes do planejamento experimental, de 0 min a 300 min para os testes de cinética de adsorção e 300 min para os experimentos de isotermas de equilíbrio.

No planejamento experimental, as variáveis temperatura, pH inicial da solução, concentração inicial de azul de metileno e dosagem do adsorvente foram definidas de acordo com o nível proposto para cada experimento. O planejamento é mais bem detalhado no item 3.5.2 apresentado anteriormente.

Para o estudo cinético da adsorção do azul de metileno no HC_{op} e no hidrocarvão ativado, foram selecionados o pH de 7,0, a temperatura de adsorção de 30°C, a dosagem de adsorvente de 1,75 g/L e concentração de azul de metileno de 200 mg/L. Estes valores foram selecionados por serem os valores centrais do planejamento anterior. Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais.

As isotermas de equilíbrio foram investigadas em pH 7,0, dosagem de adsorvente de 1,75 g/L, concentrações iniciais na faixa de 28,1 a 371,9 mg/L e temperaturas de 12,8, 30,0 e 47,2°C. O tempo de contato de 300 min foi selecionado a partir dos dados de cinética para garantir o equilíbrio. Os dois dos modelos de isotermas mais utilizados, Langmuir e Freundlich, foram ajustados aos dados de isoterma de equilíbrio.

3.6. Ativação do hidrocarvão

Na última etapa deste trabalho, ainda foi realizada a ativação do hidrocarvão. Para isto, foi produzido um hidrocarvão do resíduo de acerola a temperatura de 206°C, tempo reacional de 5h, razão biomassa/água de 7%, pH da água de alimentação de 7,00 e velocidade de agitação de 1500 rpm. Essas condições foram selecionadas de acordo com os resultados observados nas etapas anteriores, pois o hidrocarvão produzido nessas condições foi, dentre os analisados, aquele que apresentou a maior área superficial.

O hidrocarvão foi ativado por meio da rota química e foi selecionado o hidróxido de potássio (KOH) como agente ativante. A impregnação do hidrocarvão com KOH foi realizada na proporção mássica de 1:1 e água deionizada na proporção mássica 25:1. A mistura foi mantida em agitação constante a 225 rpm por 1h e desidratada em estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ por 24h.

A ativação foi realizada em um forno elétrico a 700°C por 1h. O forno foi conectado a uma unidade de recuperação dos gases condensáveis composta por uma série de kitassatos em banho de gelo e uma bomba de vácuo. A bomba foi utilizada a fim de garantir um ambiente não oxidante durante a ativação e o sistema de condensação foi utilizado a fim de evitar o contato de gases ácidos com a bomba. Após, o período de 1h, o hidrocarvão ativado foi resfriado à temperatura ambiente e lavado com solução HCl 0,1 mol/L e, posteriormente, com água destilada até que o pH do filtrado fosse constante. Ao final, o hidrocarvão ativado foi seco em estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ por 24h.

3.7. Análise estatística e otimização

3.7.1. Tratamento estatístico das respostas da HTC e da adsorção

Equações de predição das respostas da HTC (SY e OFG) e da adsorção (Rem e Q) em função das variáveis independentes foram ajustadas usando técnicas de regressão múltipla. Os efeitos lineares, quadráticos e de interações das variáveis independentes para cada resposta foram calculados e a significância dos parâmetros foi determinada pela análise de variância (ANOVA). A análise estatística foi realizada por meio do teste de hipótese (valor de p) e teste de Fisher (teste F). Um fator ou interação entre os fatores foi considerado significativo quando o valor do F calculado foi maior que o valor tabelado para os respectivos graus de liberdade e se o valor de p satisfez a relação $p < 0,05$ para o nível de confiança de 95%. Fatores ou

interações com $p<0,05$ foram considerados significativos e a hipótese nula foi rejeitada. A adequação e qualidade dos ajustes foram avaliadas com base no coeficiente de determinação (r^2), nos valores de F e p e na distribuição dos resíduos. A fim de realizar a comparação de médias do rendimento de bio-óleo, foi empregado o teste *t-student* com nível de confiança de 95% ($p<0,05$).

3.7.2. Estudos de otimização da carbonização hidrotérmica e adsorção

A Função Desejabilidade (DERRINGER; SUICH, 1980) foi utilizada na otimização de múltiplas respostas da HTC e da adsorção. Para a HTC, as respostas SY e OFG foram consideradas na otimização, enquanto Rem e Q foram utilizadas na otimização do processo de adsorção. A Função Desejabilidade permite a maximização ou minimização de uma resposta convertendo-a em uma função composta com valores variando de 0 a 1. O menor valor significa que a resposta é completamente indesejável, e o maior valor indica um processo totalmente otimizado (RONIX et al., 2017).

3.7.3. Ajustes para cinética de adsorção e isotermas de equilíbrio

A qualidade dos ajustes dos modelos de cinética de adsorção e de isotermas de equilíbrio foi determinada com base nos seguintes critérios: coeficiente de determinação (r^2), sendo considerado como melhor aquele modelo que forneceu o maior valor do r^2 e os menores valores do erro médio relativo (ARE) e da raiz do erro médio quadrático (RMSE). O ARE é definido na Eq. 3.25 e o RMSE na Eq. 3.26.

$$ARE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_{i,exp} - y_{i,mod}}{y_{i,exp}} \right| \quad (3.25)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - y_{i,mod})^2}{n}} \quad (3.26)$$

Em que: n é o número de dados experimentais, $y_{i,exp}$ é o dado experimental i e $y_{i,mod}$ é o valor previsto pelo modelo para o dado i.

Tanto o ARE quanto o RMSE expressam o erro médio de previsão do modelo em unidades da variável de interesse. Ambas as métricas podem variar de 0 a infinito e são indiferentes à direção dos erros. Elas são pontuadas com orientação negativa, o que significa que valores mais baixos indicam melhores ajustes. O fato do RMSE considerar a raiz quadrada dos erros quadrados médios atribui um peso relativamente alto a erros individuais grandes. Isso significa que o RMSE deve ser mais útil quando erros grandes são particularmente indesejáveis.

Os materiais e a metodologia abordados neste capítulo foram utilizados na caracterização da biomassa, nos testes de carbonização hidrotérmica, na caracterização do hidrocarvão e do bio-óleo, nos testes de adsorção, na ativação do hidrocarvão e no tratamento dos dados obtidos. Uma metodologia estruturada e suficientemente detalhada permite a reprodução dos dados obtidos, além de auxiliar na propagação do conhecimento. Assim, neste capítulo, foi apresentada a metodologia científica aplicada na fração experimental e interpretação dos resultados obtidos neste trabalho.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos para a caracterização do resíduo de acerola, sua carbonização hidrotérmica, caracterização da fração sólida e líquida dos produtos, a aplicação do hidrocarvão obtido como material adsorvente e também a ativação química do hidrocarvão.

4.1. Caracterização do resíduo de acerola

Os resultados obtidos na análise imediata do resíduo de acerola são apresentados na Tabela 4.1. A análise imediata é importante na caracterização da biomassa que será utilizada como precursora em processos de conversão termoquímica, pois seus resultados indicam a viabilidade do biocarvão gerado e indicam possíveis aplicações.

Tabela 4.1 – Análise imediata do resíduo de acerola

Análise	Valor (%) ± Desvio Padrão
Teor de umidade	80,84 ± 1,31 (b.u)
Teor de matéria volátil (MV)	75,33 ± 0,72 (b.s.)
Teor de cinzas (CZ)	3,25 ± 0,15 (b.s)
Teor de carbono fixo (CF)	21,42 ± 0,65 (b.s.)

Observa-se que o resíduo de acerola *in natura* apresenta um alto teor de umidade e valores próximos aos relatados em outros estudos. Nogueira et al. (2019) observaram um teor

de umidade de 80,68% (b.u.) para o resíduo de acerola. O teor de umidade inicial da biomassa é um importante parâmetro, pois ele influencia diretamente a processabilidade da matéria-prima.

Bridgwater (2012) afirma que, tipicamente, as biomassas utilizadas em processos convencionais de termoconversão (processos secos) apresentam umidade máxima de 10% (b.u.). Por outro lado, processos hidrotérmicos ocorrem em meio reacional aquoso. Assim, o teor inicial de umidade não é relevante para biomassas que serão utilizadas em processos hidrotérmicos e etapas prévias de secagem se tornam desnecessárias, conduzindo a um menor consumo energético.

Em relação ao teor de material volátil (*MV*), o resíduo de acerola apresentou um total de $75,33 \pm 0,72\%$ (b.s.). O *MV* é composto por substâncias que são desprendidas da biomassa durante a carbonização ou queima do carvão. Eles podem ser subdivididos em gases, como hidrocarbonetos leves, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, umidade, e alcatrão (DEMIRBAS, 2004). Segundo Wen et al. (2017), o *MV* influencia diretamente a capacidade de combustão de um combustível.

O teor de cinzas (*CZ*) encontrado foi de $2,25 \pm 0,15\%$ (b.s.). Silva, Duarte e Barrozo (2016) verificaram um teor de cinzas de $2,46 \pm 0,09\%$ (b.s.) para o resíduo de acerola. Já teor de carbono fixo (*CF*), por sua vez, foi calculado pela diferença, i.e., o *CF* é a massa remanescente da biomassa após a liberação do material volátil e desconsiderando as cinzas. O resíduo de acerola apresentou $21,42 \pm 0,65\%$ (b.s.) de *CF*. O carbono contabilizado no *CF* é geralmente derivado da lignina e utilizado na formação do carvão nas reações de termoconversão (MCKENDRY, 2002).

A fim de avaliar os elementos inorgânicos presentes no resíduo de acerola, foi realizada a análise de fluorescência de raio-X (FRX). Os resultados para esta análise são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Fluorescência de raio-X (FRX) para resíduo de acerola

Composto	Teor (%)	Composto	Teor (%)
K	3,15	Fe	0,03
Ca	1,19	Mo	0,03
Cl	0,46	Zn	0,02
P	0,38	Cu	0,01
Mg	0,13	Rb	0,01
Sr	0,04	Mn	0,01
Ru	0,04	Al	60 ppm
Si	0,03		

Observa-se que a maior parte dos elementos inorgânicos presentes no resíduo de acerola são potássio (K) e cálcio (Ca), os quais demonstram o caráter básico das cinzas. Isto é especialmente importante para os processos termoquímicos, uma vez que os metais alcalinos e alcalino-terrosos presentes podem atuar como catalisadores na degradação de componentes lignocelulósicos. Além disso, os metais alcalinos ainda podem reagir com o cloro (Cl) na corrente gasosa e causar sérios problemas de corrosão nos equipamentos (DI BLASI, 2008; WU; SCHOTT; LODEWIJKS, 2011).

Por fim, os resultados da análise somativa para o resíduo de acerola são apresentados na Tabela 4.3. Na análise somativa, os teores de subcomponentes da biomassa de interesse como os teores de extractivos, lignina, hemicelulose e celulose são determinadas. As proporções relativas dos componentes lignocelulósicos podem fornecer indicações dos produtos obtidos nos processos termoquímicos. Entretanto, as interações em reações secundárias podem provocar divergências entre os produtos obtidos e os esperados (BASU, 2010).

Tabela 4.3 – Análise de subcomponentes do resíduo de acerola

Subcomponente	Valor (%, b.s.) ± Desvio Padrão
Extractivos	6,01 ± 1,78
Lignina	31,43 ± 1,78
Hemicelulose	29,85 ± 1,82
Celulose	27,23 ± 7,64

Os resultados obtidos para os subcomponentes do resíduo de acerola são similares aos reportados em outros estudos para biomassas similares (MCKENDRY, 2002). Estudos avaliando a influência da composição da biomassa ainda estão em estágios iniciais (GAO et al., 2019).

4.2. Carbonização hidrotérmica (HTC)

A carbonização hidrotérmica (HTC) do resíduo de acerola foi realizada seguindo um planejamento composto central fracionário. As curvas da evolução da temperatura e da pressão dentro do reator da carbonização hidrotérmica (HTC) para um experimento no ponto central do planejamento experimental ($T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t = 5\text{ h}$; $RT= 7\%$; $pH=7,0$ e $\omega=1500\text{ rpm}$) são apresentadas na Fig. 4.1.

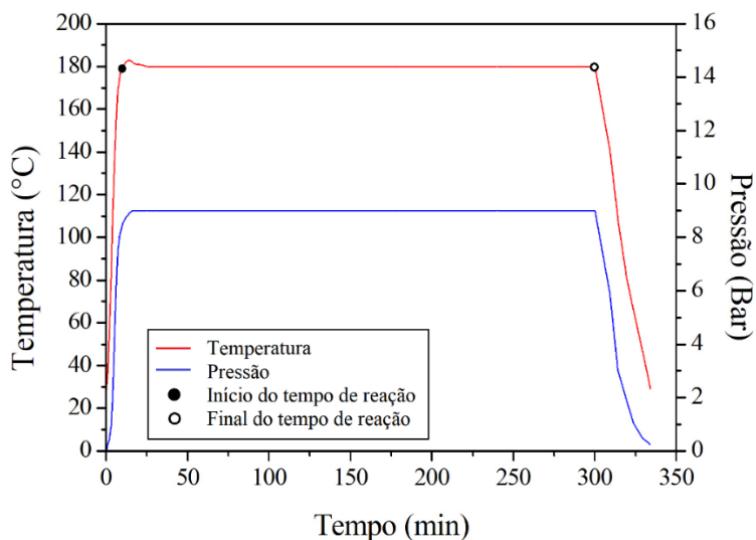


Figura 4.1 – Perfil de temperatura e pressão da carbonização hidrotérmica

Nota-se que o tempo necessário para que o reator atingisse a temperatura desejada foi de, aproximadamente, 8 min. Sendo o tempo de residência (t) o período compreendido entre o momento que o reator atingiu a temperatura fixada pelo planejamento experimental e quando a coleira de aquecimento foi desligada.

Na Tabela 4.4, o planejamento da HTC é apresentado, assim como as respostas rendimento de sólidos (SY) e teor de grupos funcionais oxigenados (OFG), o que permite avaliar o potencial de adsorção do hidrocarvão obtido. A baixa variabilidade nos resultados dos experimentos 27-30 (réplicas no ponto central) é observada, o que indica a boa reproduzibilidade experimental. Considerando as réplicas, os valores médios de SY e OFG foram de $58,22 \pm 0,42\%$ e de $4,30 \pm 0,04$ mmol/g, respectivamente. Dentre todos os testes (1-30), os valores de SY variaram de 46,58% a 64,67%, enquanto os valores de OFG variaram de 2,57 a 7,02 mmol/g.

A pressão média (P) aferida em cada experimento também é apresentada na Tabela 4.4. Observa-se que a pressão variou de 4,75 a 17,75 bar para os experimentos realizados nas temperaturas de 154 e 206°C, respectivamente.

Com os dados apresentados na Tabela 4.4, equações para predições de SY e OFG (Eqs. 4.1 e 4.2) foram ajustadas aos dados experimentais usando técnicas de regressão. A partir das equações de regressão, os efeitos das variáveis independentes sobre SY e OFG podem ser quantificados.

Tabela 4.4 – Planejamento experimental para HTC do resíduo de acerola e rendimento de sólidos (SY, %) e teor de grupos funcionais contendo oxigênio (OFG, mmol/g)

Experi- mento	T (°C)	t (h)	RT (%)	pH (-)	ω (rpm)	SY (%)	OFG (mmol/g)	P (bar)
1	165	2,5	4,0	4,0	889	56,34	5,70 ± 0,00	6,00
2	165	2,5	4,0	10,0	2111	58,64	4,82 ± 0,39	6,00
3	165	2,5	10,0	4,0	2111	64,73	6,49 ± 0,20	6,00
4	165	2,5	10,0	10,0	889	61,71	4,01 ± 0,34	6,00
5	165	7,5	4,0	4,0	2111	56,72	5,24 ± 0,39	6,50
6	165	7,5	4,0	10,0	889	54,20	2,80 ± 0,40	6,50
7	165	7,5	10,0	4,0	889	60,67	4,15 ± 0,23	6,00
8	165	7,5	10,0	10,0	2111	54,39	3,95 ± 0,40	7,25
9	195	2,5	4,0	4,0	2111	55,70	3,77 ± 0,22	13,00
10	195	2,5	4,0	10,0	889	58,49	2,95 ± 0,10	13,00
11	195	2,5	10,0	4,0	889	59,44	3,46 ± 0,00	13,25
12	195	2,5	10,0	10,0	2111	59,32	3,74 ± 0,20	13,50
13	195	7,5	4,0	4,0	889	47,88	4,27 ± 0,35	13,00
14	195	7,5	4,0	10,0	2111	46,58	6,41 ± 0,37	13,00
15	195	7,5	10,0	4,0	2111	59,91	5,29 ± 0,00	12,75
16	195	7,5	10,0	10,0	889	59,82	4,88 ± 0,22	14,00
17	154	5,0	7,0	7,0	1500	61,65	4,60 ± 0,05	3,75
18	206	5,0	7,0	7,0	1500	53,44	4,11 ± 0,00	17,75
19	180	0,7	7,0	7,0	1500	62,70	3,84 ± 0,18	8,75
20	180	9,3	7,0	7,0	1500	53,90	4,25 ± 0,20	9,25
21	180	5,0	1,8	7,0	1500	52,86	4,33 ± 0,00	11,50
22	180	5,0	12,2	7,0	1500	64,23	4,25 ± 0,26	9,00
23	180	5,0	7,0	1,8	1500	61,37	7,02 ± 0,00	9,08
24	180	5,0	7,0	12,2	1500	57,40	3,34 ± 0,22	9,08
25	180	5,0	7,0	7,0	450	58,23	2,57 ± 0,19	9,00
26	180	5,0	7,0	7,0	2550	54,61	4,21 ± 0,11	8,83
27	180	5,0	7,0	7,0	1500	58,79	4,30 ± 0,00	9,00
28	180	5,0	7,0	7,0	1500	57,99	4,27 ± 0,00	9,00
29	180	5,0	7,0	7,0	1500	57,85	4,35 ± 0,10	9,25
30	180	5,0	7,0	7,0	1500	58,26	4,26 ± 0,10	9,00

As equações de predição para SY e OFG fornecem coeficientes de correlação quadrática (r^2) de 0,94 e 0,84, respectivamente. Estas equações são apresentadas apenas com os parâmetros significativos ($p < 0,05$), sendo as variáveis independentes na forma codificada.

$$\begin{aligned} SY(\%) = & 58,18 - 1,57X_1 - 2,25X_2 + 2,96X_3 - 0,69X_4 - 0,80X_5^2 + 0,89X_1X_3 \\ & + 0,68X_1X_4 + 0,84X_2X_3 - 0,76X_2X_4 - 0,67X_3X_4 - 1,75X_4X_5 \end{aligned} \quad (4.1)$$

$$OFG(mmol/g) = 4,29 - 0,51X_4 + 0,37X_4^2 + 0,47X_5 - 0,24X_5^2 + 0,74X_1X_2 + 0,45X_1X_4 \quad (4.2)$$

$$\text{Sendo: } X_1 = \frac{T(^{\circ}\text{C})-180}{15}; X_2 = \frac{t(h)-7,0}{2,5}; X_3 = \frac{RT(\%) - 7,00}{3,00}; X_4 = \frac{pH(-) - 7,00}{3,00}; X_5 = \frac{\omega(rpm)1500}{611}$$

Todas as variáveis mostraram influência significativa no SY, seja pelos seus efeitos lineares, quadráticos e/ou de interação. A fim de visualizar os efeitos, foram selecionadas superfícies de resposta avaliando SY com duas variáveis independentes ao longo da faixa experimental, enquanto as demais foram fixadas no ponto central. O comportamento da temperatura e tempo de residência é apresentado na Fig. 4.2.

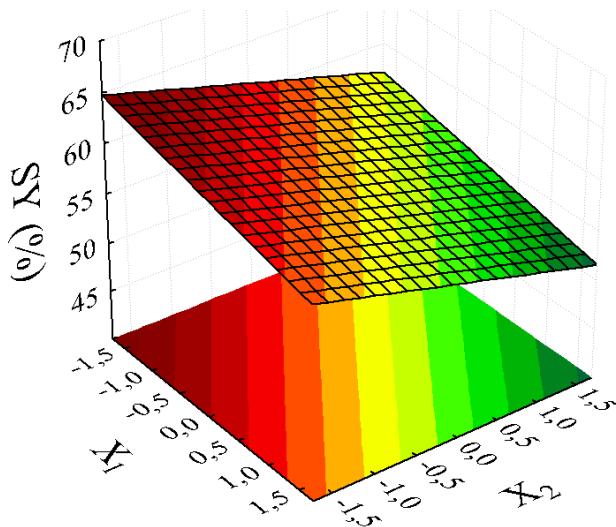


Figura 4.2 – Superfície de resposta para rendimento de sólidos (SY) em função da temperatura (X_1) e tempo de residência (X_2)

Observa-se que o maior valor de SY é obtido em valores baixos de temperatura (X_1) e tempo de residência (X_2). Isso se deve aos vários mecanismos de degradação que são potencializados nessas condições, como a desidratação e a descarboxilação (BASSO et al., 2016; SABIO et al., 2016). Além de potencializar as reações de degradação, altas temperaturas diminuem a viscosidade do líquido, facilitando a sua penetração na matriz da biomassa, e promovem a miscibilidade entre a água e alguns compostos orgânicos, auxiliando na remoção desses (CHEN et al., 2018).

Os efeitos da razão biomassa/água (X_3) e do pH da água de alimentação (X_4) em SY podem ser observados na Fig. 4.3. Nota-se que a razão biomassa/água tem um efeito positivo no rendimento de sólidos. Sabio et al. (2016), carbonizando hidrotermicamente pele de

tomate, também observaram comportamentos similares. A água em processos hidrotérmicos atua tanto como solvente quanto como doador de hidrogênio para a hidrólise dos componentes da biomassa. Assim, o excesso de água, i.e., baixas razões biomassa/água, aumenta a solubilidade de produtos intermediários e desfavorece o rendimento de sólidos.

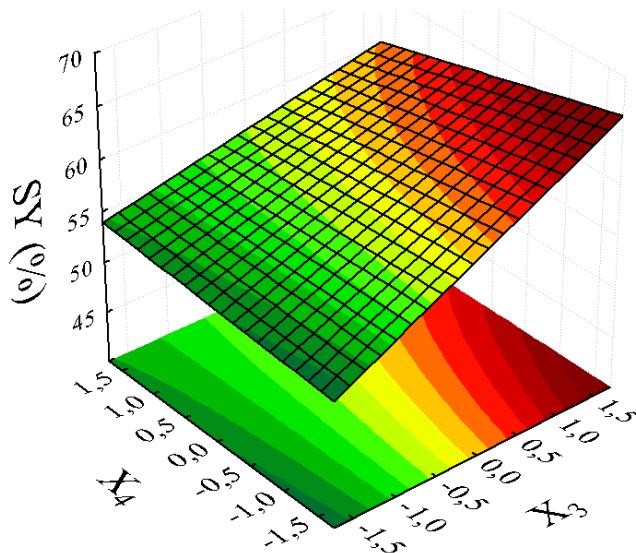


Figura 4.3 – Superfície de resposta para rendimento de sólidos (SY) em função da razão biomassa/água (X_3) e pH da água de alimentação (X_4)

Os efeitos do pH da água de alimentação (X_4), embora estatisticamente significativos, não são muito pronunciados. Isto pode ocorrer, pois diversos componentes da biomassa são vulneráveis à degradação em pHs diferentes. Para alguns valores de pH, pode haver mais ou menos degradação de um determinado componente (REZA et al., 2015). Como o cálculo do SY depende apenas da massa final de sólido, desconsiderando a variação da massa de cada componente, seus efeitos podem ser mascarados. Além disso, o pH da água de alimentação influencia as mudanças nas rotas de reação (YIN; MEHROTRA; TAN, 2011).

Na Fig. 4.4, observa-se o efeito da temperatura (X_1) e da velocidade de agitação (X_5). O efeito negativo da temperatura é, novamente, evidenciado. Nota-se, também, o efeito quadrático da velocidade de agitação, sendo maiores SY obtidos próximo ao nível central desta variável. Isto pode ocorrer devido ao aumento da velocidade de agitação ser capaz de diminuir a resistência à transferência de massa durante as reações de repolimerização até um valor máximo. A partir do qual, o excesso de energia fornecido ao sistema através da agitação

induz a quebra de ligações, compensando o efeito positivo da redução da resistência à transferência de massa (LI et al., 2018).

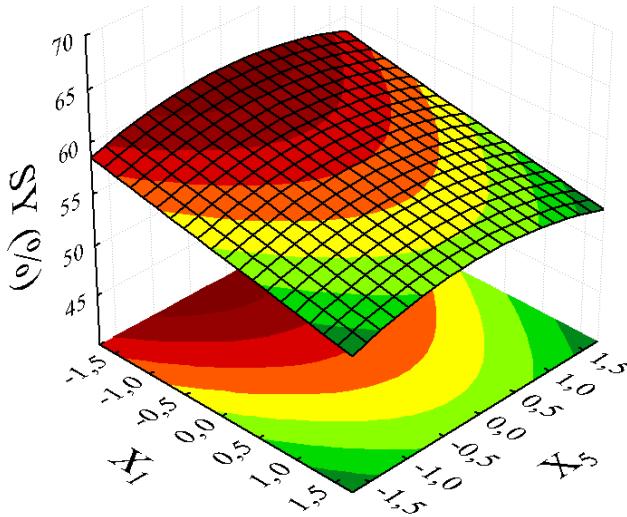


Figura 4.4 – Superfície de resposta para rendimento de sólidos (SY) em função da temperatura (X_1) e velocidade de agitação (X_5)

Os efeitos das variáveis estudadas nos OFGs foram bastante distintos daqueles observados para o SY. A Eq. 4.2 mostra que as variáveis pH da água (X_4) e velocidade de agitação (X_5) tiveram os maiores efeitos em OFG. O efeito da razão biomassa/água (X_3) para OFG não foi estatisticamente significativo e os efeitos da temperatura (X_1) e tempo de residência (X_2) foram observados apenas através de interações.

O parâmetro X_4 , relacionado ao pH da água de alimentação, apresentou efeito quadrático, conforme observado na Fig. 4.5. Os meios ácidos e básicos levam a uma maior formação de OFG, pois os íons hidrônio (H_3O^+) e hidroxila (OH^-) presentes nos meios ácidos e básicos, respectivamente, podem atuar como agentes oxidantes e, assim, favorecer a formação de OFG (CHEN e WU, 2004; CUERVO et al., 2008; FAN et al, 2010; WU; PITTMAN JR; GARDNER, 1995). Esse comportamento está de acordo com o observado em outros estudos (DEMIR-CAKAN et al., 2009; ZHAO; MA; ZHENG, 2018).

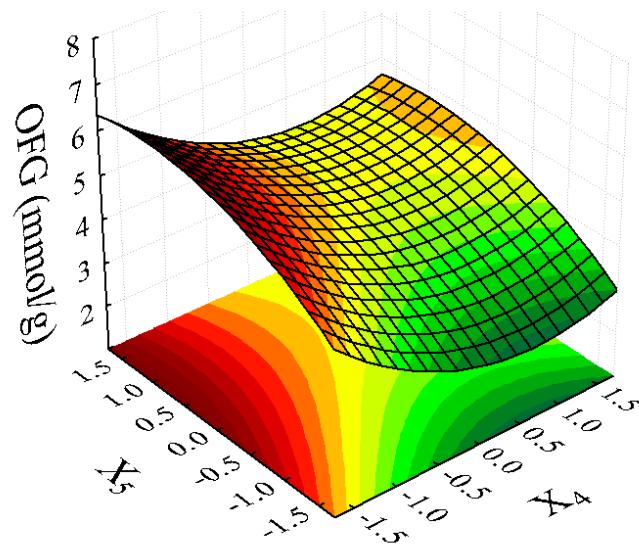


Figura 4.5 – Superfície de resposta para teor de grupos funcionais oxigenados (OFG) em função do pH (X_4) e da velocidade de agitação (X_5)

Por fim, altos níveis de ω (X_5) levaram a maior formação de OFG, como pode ser observado no parâmetro relacionado a X_5 (efeito positivo) na Eq. 4.2 e na Fig. 4.5. Este comportamento também é observado comparando os resultados de OFG obtidos nos experimentos 25 e 26. Assim, altos níveis de ω são necessários para uma mistura eficiente dos reagentes e uma diminuição na resistência à transferência de massa durante as reações de formação de OFG (LI et al., 2018; VYAS; SUBRAHMANYAM; PATEL, 2009).

4.3. Caracterização do hidrocarvão

Os hidrocarvões obtidos nos testes axiais do planejamento experimental foram selecionados a fim de caracterizar o produto sólido. Foram realizadas análises de área superficial (S_{BET}), difratometria de raio-X (DRX) e análise elementar. Na Tabela 4.5, são apresentados os resultados de S_{BET} .

Observa-se que a variação em RT (Experimentos 21 e 22), no pH (Experimentos 23 e 24) e em ω (Experimentos 25 e 26) não alteraram de forma pronunciada os valores de S_{BET} do hidrocarvão. Entretanto, o aumento da temperatura de 154°C para 206°C (Experimentos 17 e 18) elevou a S_{BET} de 5,20 m²/g para 20,30 m²/g. Similarmente, o aumento do tempo de reação de 0,7h para 9,3h (Experimentos 19 e 20) elevou a área de 1,15 m²/g para 13,82 m²/g.

A elevação de S_{BET} com o aumento de T e t deve-se ao fato de que condições reacionais mais rigorosas são capazes de remover e degradar compostos da biomassa. Ronix

et al. (2017), carbonizando hidrotermicamente a casca de café, também observaram que T, seguida de t, foram as variáveis que mais influenciaram a variação de S_{BET} e RT não foi significativa para este parâmetro.

Tabela 4.5 – Condições experimentais e área superficial (S_{BET}) dos hidrocarvões

Experimento	T (°C)	t (h)	RT (%)	pH	ω (rpm)	S_{BET} (m ² /g)
17	154	5,0	7,0	7,0	1500	5,20 ± 0,06
18	206	5,0	7,0	7,0	1500	20,30 ± 0,09
19	180	0,7	7,0	7,0	1500	1,15 ± 0,06
20	180	9,3	7,0	7,0	1500	13,82 ± 0,04
21	180	5,0	1,8	7,0	1500	6,86 ± 0,07
22	180	5,0	12,2	7,0	1500	5,13 ± 0,06
23	180	5,0	7,0	1,8	1500	9,39 ± 0,09
24	180	5,0	7,0	12,2	1500	10,25 ± 0,08
25	180	5,0	7,0	7,0	450	9,61 ± 0,04
26	180	5,0	7,0	7,0	2550	10,61 ± 0,02

Na Fig. 4.6, são apresentados os espectros de DRX para os hidrocarvões obtidos nos pontos axiais do planejamento e para o resíduo de acerola. Observa-se que os principais picos do espectro do resíduo de acerola aparecem em torno de 16° e 22°, que são característicos dos planos (1 0 1) e (0 0 2) e um pequeno pico largo em cerca de 35°, o qual é próprio da contribuição do plano (0 4 0) (LEI et al., 2018). Esses picos são característicos da celulose do tipo I (KUMAR et al., 2014).

Observando o espectro do experimento 17, nota-se uma estrutura cristalina semelhante ao do resíduo de acerola. Entretanto, no Experimento 18, nota-se picos de difração de celulose são localizados em 14°, 16°, 22° e 35°, os quais correspondem, respectivamente, aos planos cristalográficos (1 0 1), (1 0 $\bar{1}$), (2 0 0) e (0 4 0). O surgimento do pico em 14° no espectro do hidrocarvão deste experimento se deve ao aumento da cristalinidade da celulose com o aumento de T. Já as variações de t (Experimentos 19 e 20), RT (Experimentos 21 e 22) e ω (Experimentos 25 e 26) não influenciaram na cristalinidade dos hidrocarvões gerados, sendo os espectros de todos estes similares ao do experimento 18.

Por sua vez, o Experimento 23, realizado com pH de 1,8, apresentou uma estrutura cristalina amorfa. Isto ocorre, pois, o ácido acético é um ácido orgânico que promove a hidrólise de biomassas lignocelulósicas. Assim, a celulose é transformada em monômeros de glucose e, durante a carbonização hidrotérmica, é mais facilmente degradada e repolimerizada, gerando um hidrocarvão amorfo.

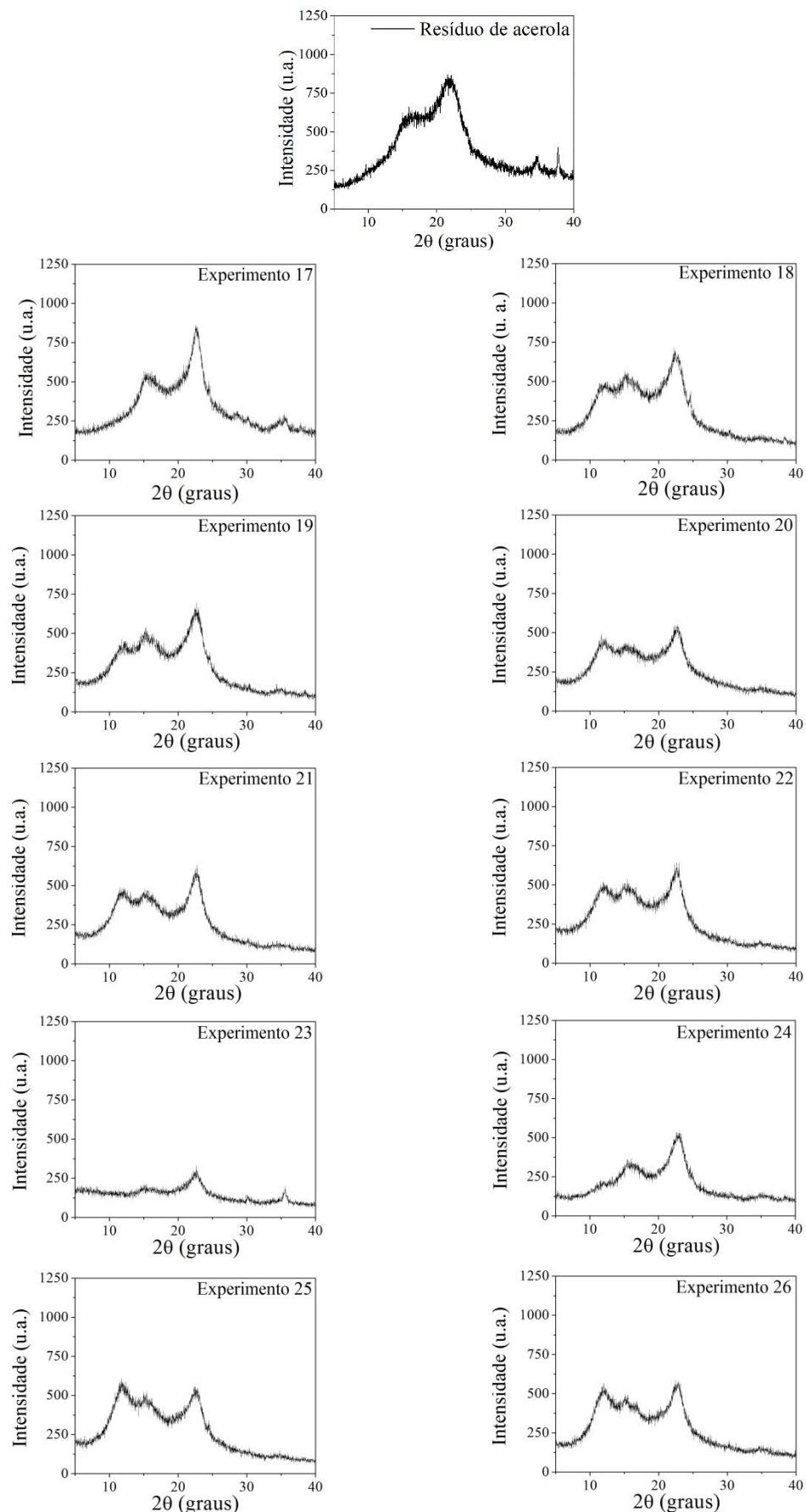


Figura 4.6 – Difratograma DRX para o resíduo de acerola e os hidrocarbonetos

Na Tabela 4.6, são apresentados os resultados para CZ, a análise elementar e as razões atômicas H/C e O/C do resíduo de acerola e dos hidrocarvões. Observa-se que a maior redução nas razões atômicas foi para o Experimento 18, ou seja, aquele realizado na maior temperatura. Comparando o hidrocarvão do teste 18 com o resíduo *in natura*, as relações atômicas H/C e O/C diminuíram de 1,51 e 0,66 para 1,15 e 0,42, respectivamente.

Tabela 4.6 – Teores de cinzas (CZ), análise elementar e razões atômicas H/C e O/C para o resíduo de acerola e hidrocarvões

Experimento	CZ (%)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	H/C	O/C
17	1,41	53,50	5,79	1,59	0,00	37,71	1,29	0,52
18	4,87	56,31	5,44	1,71	0,02	31,65	1,15	0,42
19	0,79	54,56	6,17	1,39	0,00	37,09	1,35	0,51
20	3,63	53,48	5,76	1,32	0,00	35,80	1,28	0,50
21	3,39	51,08	5,73	0,99	0,00	38,80	1,34	0,57
22	4,37	54,72	5,90	1,33	0,00	33,68	1,29	0,46
23	7,75	49,21	5,40	1,04	0,05	36,55	1,31	0,56
24	6,11	55,66	5,72	1,72	0,00	30,79	1,22	0,42
25	2,75	55,66	5,82	1,62	0,00	34,14	1,25	0,46
26	2,57	53,33	5,73	1,51	0,00	36,86	1,28	0,52
Resíduo de acerola	3,25	47,48	6,00	1,66	0,03	41,58	1,51	0,66

A evolução da relação entre estas razões atômicas indica o grau de coalificação, além dos caminhos reacionais percorridos, como a desidratação, a descarboxilação e a desmetanação. Sendo assim, foi construído o Diagrama de Van Krevelen, apresentado na Fig. 4.7, com as razões atômicas determinadas para o resíduo de acerola e para os hidrocarvões obtidos nos pontos axiais do planejamento.

Observa-se que a desidratação e a descarboxilação foram duas reações essenciais na carbonização hidrotérmica do resíduo de acerola, enquanto a desmetanação foi uma via reacional negligenciável. Resultados similares foram relatados em outros estudos como os de He, Giannis e Wang (2013) e de Zhuang et al. (2018). Nota-se também que os hidrocarvões obtidos se aproximam das razões atômicas características da lignite, as quais são de 0,8-1,3 e 0,22-0,40 para H/C e O/C, respectivamente. Assim, os hidrocarvões são próximos à lignite, a qual é um carvão intermediário entre o betuminoso e a turfa (TIMKO et al., 2016; SMITH; SINGH; ROSS, 2016).

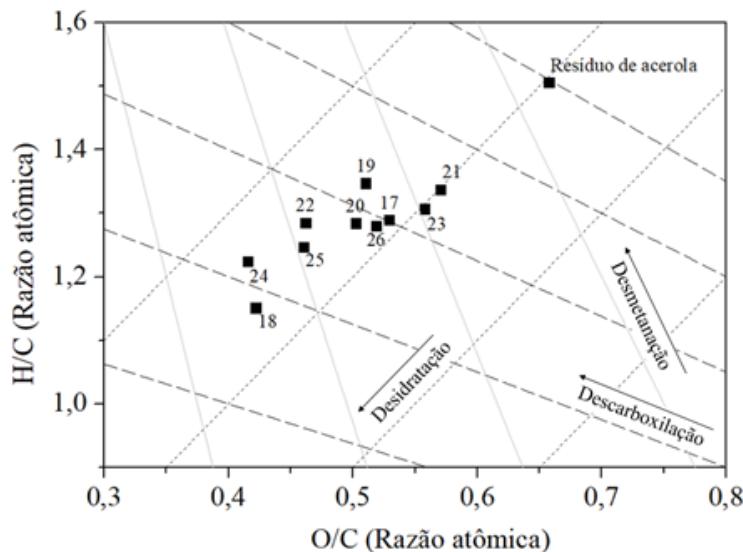


Figura 4.7 – Diagrama de Van Krevelen para o resíduo de acerola e os hidrocarvões

4.4. Caracterização do bio-óleo

O bio-óleo obtido nos pontos axiais do planejamento experimental da carbonização hidrotérmica do resíduo de acerola foi particionado da fase aquosa a partir da extração líquido-líquido. O seu rendimento foi calculado e sua composição determinada por espectrometria gasosa acoplada a um detector de massas. Na Tabela 4.7 são apresentados os resultados do rendimento de bio-óleo (BY) e sua composição para cada experimento analisado.

Tabela 4.7 – Composição e rendimento de bio-óleo

Exp.	BY (%)	Hidrocarbonetos (%)	Oxigenados (%)	Nitrogenados (%)	Outros (%)
17	1,80 ± 0,29 ^a	6,03	56,46	4,48	6,27
18	11,61 ± 0,19 ^b	7,26	64,70	4,71	6,00
19	8,56 ± 0,16 ^c	3,75	89,81	n.d.	2,52
20	2,40 ± 0,73 ^{ae}	10,59	66,38	2,85	4,93
21	7,95 ± 0,05 ^d	19,95	46,20	2,98	6,79
22	1,37 ± 0,50 ^a	5,48	70,11	1,18	7,22
23	7,35 ± 0,67 ^d	n.d.	63,20	7,60	10,77
24	8,04 ± 0,30 ^{cd}	4,74	82,18	n.d.	5,60
25	3,24 ± 0,13 ^{ef}	1,38	81,22	n.d.	9,80
26	4,15 ± 1,00 ^f	6,22	78,96	n.d.	7,82

* Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística pelo teste *t-student* ($p < 0,05$)

n.d. = não detectado

Observa-se que o menor BY foi de 1,37% e o maior de 11,61%. Estes resultados foram obtidos para os Experimentos 22 e 18, os quais foram realizados na maior razão biomassa/água e maior temperatura, respectivamente. A elevação da temperatura de 154°C para 206°C (comparação entre os Experimentos 17 e 18) foi capaz de aumentar BY em 545%. Maiores temperaturas favorecem a formação do bio-óleo, pois facilitam a degradação dos componentes da biomassa e ainda permitem que reações como a desidratação e a descarboxilação ocorram em maior intensidade (CHAN et al., 2017; ZHU et al., 2018).

Comparando-se os Experimentos 19 e 20, os quais foram realizados com tempos de reação de 0,7h e 9,3h, respectivamente, nota-se uma redução do rendimento de bio-óleo de 8,56% para 2,40%. Segundo Nazari et al. (2017), maiores tempos reacionais podem levar à decomposição do bio-óleo em produtos não condensáveis, reduzindo BY.

Juntamente com a temperatura e o tempo de reação, a razão biomassa/água também foi uma variável significativa na resposta BY. Quando se elevou a razão biomassa/água de 1,8% (Experimento 21) para 12,2% (Experimento 22), o rendimento de bio-óleo foi 82,77% menor. Isso ocorre, pois menores razões biomassa/água apresentam um excesso de solvente, o que aumenta a solubilidade de compostos intermediários que, por meio de diversas reações, formam o bio-óleo (ZEB; RIAZ; KIM, 2017). Por outro lado, a variação do pH da água de alimentação (Experimentos 23 e 24) e da velocidade de agitação (Experimentos 25 e 26) não foram estatisticamente significativos para BY.

Quanto à composição do bio-óleo, nota-se uma variedade de compostos formados, os quais são apresentados no Apêndice B. A presença de diversos compostos é uma evidência da complexidade das reações envolvidas na formação do bio-óleo e sua heterogeneidade. A fim de melhor avaliar a composição, os compostos presentes no bio-óleo foram divididos em quatro grupos: hidrocarbonetos, compostos oxigenados, compostos nitrogenados e outros. Tais resultados também são apresentados na Tabela 4.7.

Nota-se uma baixa fração de compostos nitrogenados e hidrocarbonetos, exceto para o Experimento 21, o qual foi realizado na menor razão biomassa/água e apresentou 19,95% de hidrocarbonetos. Para a maioria dos experimentos, a fração de hidrocarbonetos foi inferior a 10% do bio-óleo e apresentou uma composição predominantemente de hidrocarbonetos de cadeia longa como o 1-tetradeceno ($C_{14}H_{28}$), hexadecano ($C_{16}H_{34}$) e eicosano ($C_{20}H_{42}$).

Por outro lado, a concentração de compostos oxigenados foi superior a 45% para o bio-óleo de todos os experimentos. Segundo Mullen et al. (2011), a presença de compostos com heteroátomos, atribui instabilidade e características corrosivas ao bio-óleo. Entretanto, diversos compostos oxigenados empregados na química fina, como o furfural, também foram

identificados em concentração elevada no bio-óleo. Na Figura 4.8, são apresentadas as frações relativas desse composto.

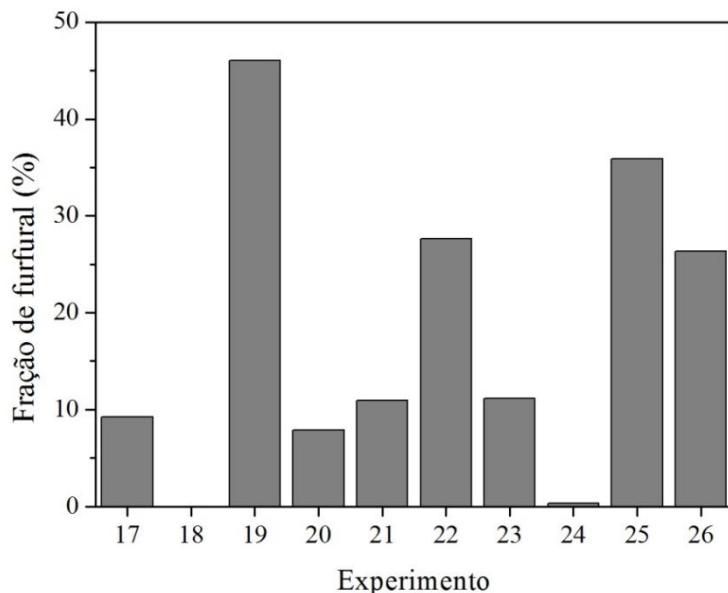


Figura 4.8 – Frações relativas de furfural no bio-óleo

A fração de furfural no bio-óleo foi expressiva para a maioria dos experimentos analisados, com exceção dos Experimentos 18 e 24, os quais foram realizados na maior temperatura e maior pH, respectivamente. Já o Experimento 19, realizado no menor tempo reacional, foi o que apresentou maior concentração de furfural, i.e., 46,01%.

Observa-se que maiores temperaturas, tempos de reação e velocidade de agitação (Experimentos 18, 20 e 26, respectivamente) provocaram uma redução na concentração de furfural no bio-óleo. Isso ocorre, pois essas condições, principalmente temperaturas superiores a 200°C, são favoráveis à degradação do furfural (PULICHARLA et al., 2016). Nota-se também que meios reacionais ácidos (Experimento 23) favorecem mais altas concentrações de furfural, pois, após a hidrólise da lignina em pentoses, os íons H⁺ auxiliam na desidratação dessas, formando o furfural (DANON, MARCOTULLIO e JONG, 2014).

Apesar de o bio-óleo não ser o produto principal da carbonização hidrotérmica, esse processo possui potencial para a produção de compostos com apelo comercial. Entretanto, estudos adicionais são necessários para melhor compreender a formação, estabilidade e também processos de separação desses produtos.

4.5. Otimização da carbonização hidrotérmica

A partir das respostas obtidas no planejamento experimental, foi realizado um estudo de otimização usando a técnica da Função Desejabilidade (DERRINGER; SUICH, 1980) a fim de maximizar simultaneamente SY e OFG. O máximo SY possível é desejável, uma vez que resultará em uma maior quantidade de hidrocarvão. Já a maximização de OFG é de interesse para a adsorção, pois grupos funcionais, como os ácidos carboxílicos, são importantes fatores na adsorção de muitos poluentes. Entretanto, uma condição que maximiza isoladamente SY, não necessariamente maximizaria a OFG, por isso a escolha desta técnica de otimização multiresposta.

Na Fig. 4.9, são apresentados os resultados da otimização através da Função Desejabilidade aplicada a este caso. As condições ótimas encontradas foram: a menor T (154 °C), t entre 0,7 h e 2,7 h, pH entre 1,4 e 4,6 e os maiores níveis para RT (12,16%) e ω (2550 rpm). O pH de 4,6 e o tempo de reação de 0,7 h foram escolhidos porque essas condições exigem menor quantidade de reagentes e um custo energético mínimo, respectivamente.

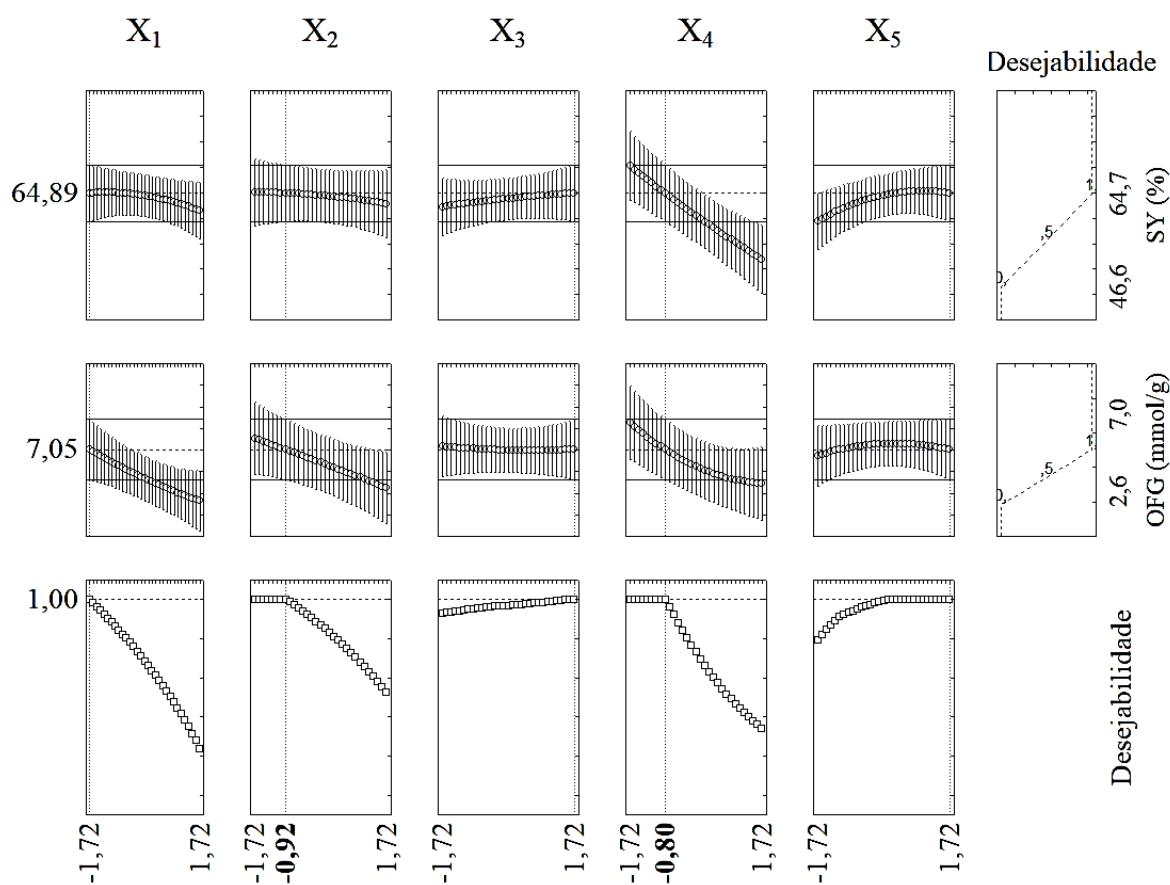


Figura 4.9 – Otimização por deseabilidade da carbonização hidrotérmica para a maximização simultânea do rendimento (SY) e teor de grupos funcionais oxigenados (OFG)

Os valores previstos a partir das Eqs. 4.1 e 4.2 utilizando estas condições ótimas foram 66,20% e 7,86 mmol/g para SY e OFG, respectivamente. A fim de verificar se os valores preditos pelas equações foram condizentes com aqueles observados experimentalmente, foram realizados ensaios confirmatórios utilizando os níveis otimizados. Os resultados experimentais e preditos para SY e OFG são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Valores experimentais de SY (%) e de OFG (mmol/g) obtidos nas condições otimizadas para HTC do resíduo de acerola

Resposta	Valor experimental	Valor Preditivo
SY (%)	$66,70 \pm 0,34$	66,20
OFG (mmol/g)	$7,57 \pm 0,72$	7,86

Observa-se que os desvios dos valores preditos pelas equações na condição ótima em relação aos valores experimentais foram de 0,75% e 3,83% para SY e OFG, respectivamente. Portanto, pode-se concluir que as equações de regressão foram capazes de predizer com sucesso o SY e o OFG para a HTC do resíduo de acerola. Além disso, a metodologia de otimização utilizada neste trabalho foi bem sucedida na maximização simultânea de SY e OFG. Ambas as respostas apresentaram valores superiores aos obtidos por qualquer corrida no delineamento experimental (Tabela 4.4).

4.6. Caracterização do hidrocarvão produzido nas condições ótimas (HC_{op})

O hidrocarvão de acerola produzido nas condições ótimas (HC_{op}) foi caracterizado quanto às suas propriedades fisico-químicas. Para isso, foram realizadas análises de Microscopia Eletronica de varredura (MEV), área superficial através da adsorção de nitrogênio realizados a 77K e interpretados usando o método de Barrett-Emmett-Teller (S_{BET}), o teor de grupos funcionais oxigenados (OFG), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), difratometria de raio-X (DRX) e pH do ponto de carga zero (pHzpc).

As imagens do MEV da matéria-prima (resíduos de acerola) e do HC_{op} são apresentadas na Fig. 4.10. As amostras foram observadas com 5000x de ampliação. Observa-se, na Fig. 4.10a, que o resíduo de acerola tem uma superfície com cavidades pequenas. Por outro lado, na Fig. 4.10b, nota-se que o HC_{op} tem uma estrutura mais porosa. Estas observações estão de acordo com os dados da área de superfície BET (S_{BET}) os quais são explicitados na Tabela 4.9.

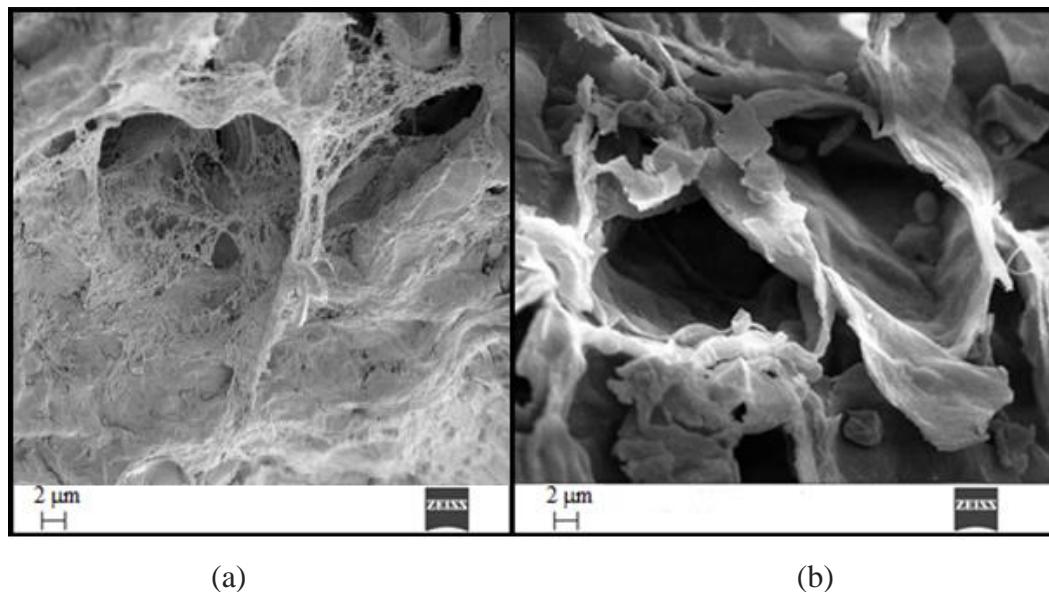


Figura 4.10 – Microscopia de varredura eletrônica do resíduo de acerola (a) e do HC_{op} (b)

Tabela 4.9 – Teor de grupos funcionais oxigenados (OFG) e área superficial (S_{BET}) do resíduo de acerola e do HC_{op}

Amostra	S_{BET} (m ² /g)	Grupos funcionais oxigenados (mmol/g, b.s.)		
		Fenólicos (-OH)	Lactônicos (-C=O)	Carboxílicos (-COOH)
Resíduo de acerola	0,75 ± 0,02	1,34 ± 0,10	0,48 ± 0,10	0,18 ± 0,00
HC _{op}	4,82 ± 0,11	2,45 ± 0,45	2,88 ± 0,09	2,24 ± 0,18

As áreas superficiais para o resíduo de acerola (0,75 m²/g) e para o HC_{op} (4,82 m²/g) são, relativamente, pequenas quando comparadas a outros adsorventes. Entretanto, estão na mesma ordem de grandeza de outros hidrocarvões. Hu et al. (2014) desenvolvendo hidrocarvões de lignina obtiveram S_{BET} máxima de 2,59 m²/g. Já Sun et al. (2015) observaram 4,41 m²/g para um hidrocarvão de pó de serragem e Xiao et al. (2018) encontraram S_{BET} de 6,96 m²/g e 8,65 m²/g para hidrocarvões derivados de casca de laranja adicionada de celulose e hemicelulose, respectivamente.

Ressalta-se que tais autores não explicitaram as temperaturas em que foram realizados os processos de degaseificação das amostras. Segundo Sigmund et al. (2017), o resultado obtido para área superficial de biocarvões aumenta substancialmente com a elevação da temperatura da degaseificação. Porém, quando a degaseificação é realizada com temperaturas de 105°C já é possível observar alterações na composição química do biocarvão. Portanto, a comparação de áreas superficiais deve ser realizada, preferencialmente, para

amostras que passaram por processos de degaseificação semelhantes. Além disso, é recomendado que a degaseificação seja realizada em temperaturas reduzidas.

A Tabela 4.9 também mostra o OFG (teor de grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos) presente nos resíduos de acerola e no HC_{op}. Os grupos funcionais presentes na superfície dos hidrocarvões favorecem reações químicas, interações entre o adsorvente e o adsorvato, como a formação de complexos superficiais, ligações cátions-π, atração eletrostática e troca iônica (SONG et al., 2014). Portanto, o teor OFG contribui para a maior capacidade de adsorção, favorecendo os mecanismos de remoção dos adsorbatos (SUN et al., 2015; YENISOY-KARAKAŞ et al., 2004; ZHAO; MA; ZHENG, 2018).

Os teores de todos os grupos oxigenados aumentaram após o processo de HTC, especialmente o grupo carboxílico, que foi 12,4 vezes maior. Os grupos fenólicos e lactônicos apresentaram aumento de 82,84% e 500%, respectivamente. Vale ressaltar que a OFG no HC_{op} (7,57 mmol/g) foi significativamente maior que as presentes nos hidrocarvões de outros precursores. Liu, Zhang e Wu (2010) encontraram 0,84 mmol/g de OFG em hidrocarvões de pinheiro, enquanto Alatalo et al. (2016) observaram um máximo de 0,87 mmol/g de OFG em hidrocarvões derivados de frutose. He et al. (2013) obtiveram um máximo de 5,11 mmol/g em hidrocarvões de lodo de esgoto.

A tendência observada nos resultados do OFG (Tabela 4.9) é corroborada pelos espectros de FT-IR do resíduo de acerola e do HC_{op}, os quais são exibidos na Fig. 4.11.

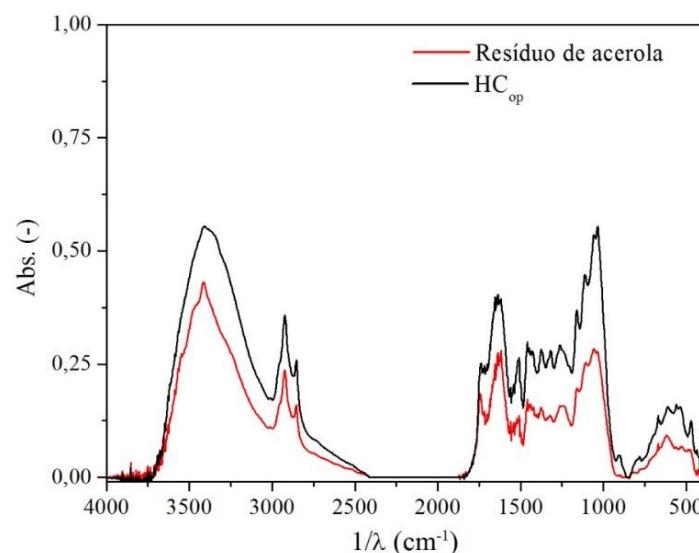


Figura 4.11 – Difratograma FT-IR para o resíduo de acerola e para o HC_{op}

Os espectros de FT-IR sugerem que vários grupos funcionais oxigenados estão presentes nas amostras e o aumento da amplitude dos picos e bandas relacionadas aos grupos funcionais contendo oxigênio indica que esses grupos aumentaram durante a HTC. Vários autores encontraram comportamento semelhante para os espectros das amostras lignocelulósicas antes e após a carbonização hidrotérmica (ÁLVAREZ-MURILLO et al., 2015; SUN et al., 2015).

Pode-se identificar a presença de uma banda larga na região em torno de 3400 cm^{-1} característica da vibração de -OH em grupos hidroxila ou carboxila. Os picos pontiagudos de C=O em torno de 1720 cm^{-1} estão relacionados a ácidos carboxílicos e cetonas (COATES; ED; COATES, 2006; HE; GIANNIS; WANG, 2013). As vibrações do anel aromático (Ar) são notadas em 1514 cm^{-1} (ÁLVAREZ-MURILLO et al., 2015). Vibrações da ligação C-O de hidroxila em álcoois primários, secundários e terciários, ésteres e éteres, podem ser observadas em $950\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ (BOREL et al., 2018). Os picos duplos logo antes de 3000 cm^{-1} estão ligados às vibrações de alongamento C-Hx assimétricas (2924 cm^{-1}) e simétricas (2850 cm^{-1}) (ÁLVAREZ-MURILLO et al., 2015).

Os difratogramas de raio-X do resíduo de acerola e do HC_{op} são apresentados na Fig. 4.12. Os espectros de DRX para as duas amostras apresentam padrões semelhantes, com os principais picos aparecendo em torno de 16° , 22° e 35° , característicos da celulose do tipo I (KUMAR et al., 2014; LEI et al., 2018).

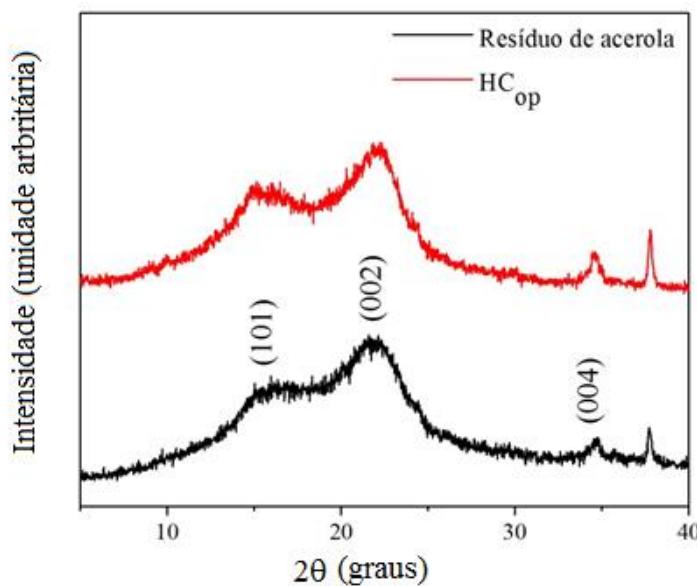


Figura 4.12 – Difratograma DRX para o resíduo de acerola e o HC_{op}

Nota-se que o hidrocarvão manteve os elementos estruturais originais e a morfologia de sua biomassa matriz, indicando a não degradação da celulose da acerola na HTC realizada nas condições do ponto ótimo. A temperatura de operação de 154°C é inferior àquela descrita em outros trabalhos como sendo a mínima para degradação da celulose em processos hidrotérmicos. De acordo com Funke e Ziegler (2010), a hidrólise presente nos processos hidrotérmicos é capaz de romper as ligações características de éteres e ésteres presentes na celulose somente em temperatura superiores a 200°C. Já Sevilla e Fuertes (2009) afirmam que a celulose só é degradada hidrotermicamente em temperaturas superiores a, aproximadamente, 220°C.

Finalmente, os resultados experimentais para obtenção do pH do ponto de carga zero (pHzpc) do HC_{op} são apresentados na Fig. 4.13. O pHzpc foi determinado como sendo 6.4, i.e., na intersecção entre as duas curvas. Este parâmetro é definido como o valor de pH no qual a carga superficial adsorvente é igual a zero.

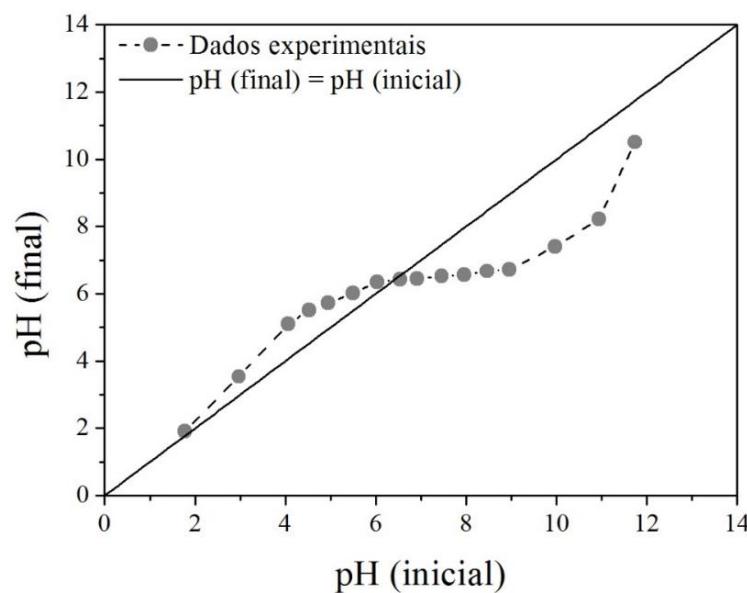


Figura 4.13 – pH do ponto de carga zero para o HC_{op}

Assim, em soluções com $\text{pH} < \text{pHzpc}$, a superfície do adsorvente é carregada positivamente e a adsorção de moléculas aniónicas aumenta devido à atração eletrostática. Por outro lado, em soluções com valores de pH mais altos ($\text{pH} > \text{pHzpc}$), a superfície adsorvente torna-se predominantemente negativa e a adsorção de moléculas catiônicas aumenta (GEÇGEL; ÖZCAN; GÜRPINAR, 2013; KHAN; SHAHJAHAN; KHAN, 2018). Este resultado indica que o processo de adsorção de corantes catiônicos, como o azul de metileno, na HC_{op} será mais favorável em valores de pH mais altos.

4.7. Estudo da adsorção de azul de metileno no HC_{op}

Neste trabalho, também foi investigado o desempenho do hidrocarvão obtido em condições ótimas (HC_{op}) quando aplicado na adsorção de corante azul de metileno em meio aquoso. As variáveis estudadas foram: temperatura (T), pH inicial das soluções de azul de metileno (pH), concentração inicial de azul de metileno (MB) e dosagem do adsorvente (Ads). A Tabela 4.10 mostra o planejamento composto central utilizado neste estudo, bem como as duas respostas: eficiência de remoção (Rem) e capacidade de adsorção (Q).

Tabela 4.10 – Planejamento experimental do estudo de adsorção e seus resultados (Rem e Q)

Experimento	T (°C)	pH (-)	MB (mg/L)	Ads (g/L)	Rem (%)	Q (mg/g)
1	20,0	3,00	100,0	1,00	34,19	34,44
2	20,0	3,00	100,0	2,50	59,44	23,97
3	20,0	3,00	300,0	1,00	4,74	14,14
4	20,0	3,00	300,0	2,50	28,05	33,87
5	20,0	10,00	100,0	1,00	57,88	57,88
6	20,0	10,00	100,0	2,50	92,72	37,05
7	20,0	10,00	300,0	1,00	9,85	29,55
8	20,0	10,00	300,0	2,50	31,20	37,40
9	40,0	3,00	100,0	1,00	40,02	40,72
10	40,0	3,00	100,0	2,50	77,32	31,51
11	40,0	3,00	300,0	1,00	5,39	16,14
12	40,0	3,00	300,0	2,50	29,59	35,56
13	40,0	10,00	100,0	1,00	70,49	70,84
14	40,0	10,00	100,0	2,50	91,26	36,83
15	40,0	10,00	300,0	1,00	10,61	31,73
16	40,0	10,00	300,0	2,50	38,95	46,63
17	12,8	7,00	200,0	1,75	32,17	36,77
18	47,2	7,00	200,0	1,75	43,40	49,60
19	30,0	1,84	200,0	1,75	37,40	42,75
20	30,0	12,16	200,0	1,75	74,90	85,47
21	30,0	7,00	28,1	1,75	92,81	14,82
22	30,0	7,00	371,9	1,75	7,67	14,00
23	30,0	7,00	200,0	0,46	1,56	6,73
24	30,0	7,00	200,0	3,04	49,52	32,60
25	30,0	7,00	200,0	1,75	39,76	45,26
26	30,0	7,00	200,0	1,75	41,07	46,89
27	30,0	7,00	200,0	1,75	40,26	45,83
28	30,0	7,00	200,0	1,75	40,36	46,08
29	30,0	7,00	200,0	1,75	39,20	45,88
30	30,0	7,00	200,0	1,75	39,30	44,74

Na Tabela 4.10, observa-se a reprodutibilidade das repetições do ponto central (experimentos 25-30). Para esses experimentos, Rem teve uma média de $39,99 \pm 0,71\%$, variando de 39,20% a 41,07%. Já a Q compreende a faixa de 44,74 mg/g a 46,08 mg/g, tendo média de $45,78 \pm 0,73$ mg/g. Para todo o conjunto de experimentos, os valores de Rem variaram de 1,56% a 92,21% e os valores de Q foram de 6,73 mg/g a 85,47 mg/g.

Os efeitos das variáveis independentes em ambas as respostas foram quantificados utilizando técnicas de regressão, em que as equações de predição foram ajustadas para cada resposta em função dos parâmetros significativos relacionados a cada variável independente (efeitos lineares, quadráticos e interações). As Eqs 4.3 e 4.4 mostram as equações de predição (com variáveis significativas na forma codificada) para Rem e Q. Os coeficientes de correlação (r^2) foram de 0,99 e 0,90 para Rem e Q, respectivamente.

$$\text{Rem}(\%) = 39,45 + 2,96X_6 + 8,61X_7 - 23,34X_8 + 13,59X_9 + 5,30X_7^2 + 3,30X_8^2 - 5,06X_9^2 - 4,91X_7X_8 \quad (4.3)$$

$$Q(\text{mg/g}) = 45,10 + 2,91X_6 + 8,72X_7 - 4,09X_8 + 7,32X_7^2 - 9,51X_8^2 - 7,73X_9^2 - 3,22X_7X_9 + 8,53X_8X_9 \quad (4.4)$$

$$\text{Em que: } X_6 = \frac{T (\text{ }^\circ\text{C}) - 30}{10}; \quad X_7 = \frac{\text{pH} (-) - 7,00}{3,00}; \quad X_8 = \frac{MB (\text{mg/L}) - 200,0}{100,0}; \quad X_9 = \frac{Ads (\text{g/L}) - 1,75}{0,75}.$$

Observa-se nas Eqs. 4.3 e 4.4 que todas as variáveis independentes foram estatisticamente significativas para ambas as respostas (Rem e Q). A fim de melhor visualizar os efeitos, foram selecionadas algumas superfícies de resposta. Nestas superfícies, foi avaliado o efeito de duas variáveis por vez com as demais fixadas no ponto central. A Fig. 4.14 apresenta as superfícies avaliando os efeitos de X_6 (relacionada com T) e X_7 (relacionada com pH) em Rem (Fig 4.14a) e em Q (Fig 4.14b).

Nota-se, nas Eqs. 4.3 e 4.4 e na Fig 4.14, que a temperatura (X_6) afeta positivamente tanto Rem quanto Q e com magnitude similar. Isso ocorre, pois maiores T aumentam a taxa de difusão de moléculas azul de metileno através da camada limite externa e nos poros internos do HC_{op} (ALATALO et al., 2016). Além disso, esse comportamento indica que o processo de adsorção é endotérmico (PENG et al., 2017).

O pH inicial (X_7) também exibiu um efeito positivo e com magnitude similar em ambas as respostas. Sabe-se que o pH inicial é um parâmetro crucial nos processos de

adsorção devido à sua capacidade de influenciar a carga predominante da superfície do adsorvente. Para valores de pH superiores a 6,4, ou seja, superior ao pH_{pc}, a superfície de HC_{op} é carregada negativamente e a adsorção de moléculas de corante catiônico, como o azul de metileno, é favorável (GEÇGEL; ÖZCAN; GÜRPINAR, 2013).

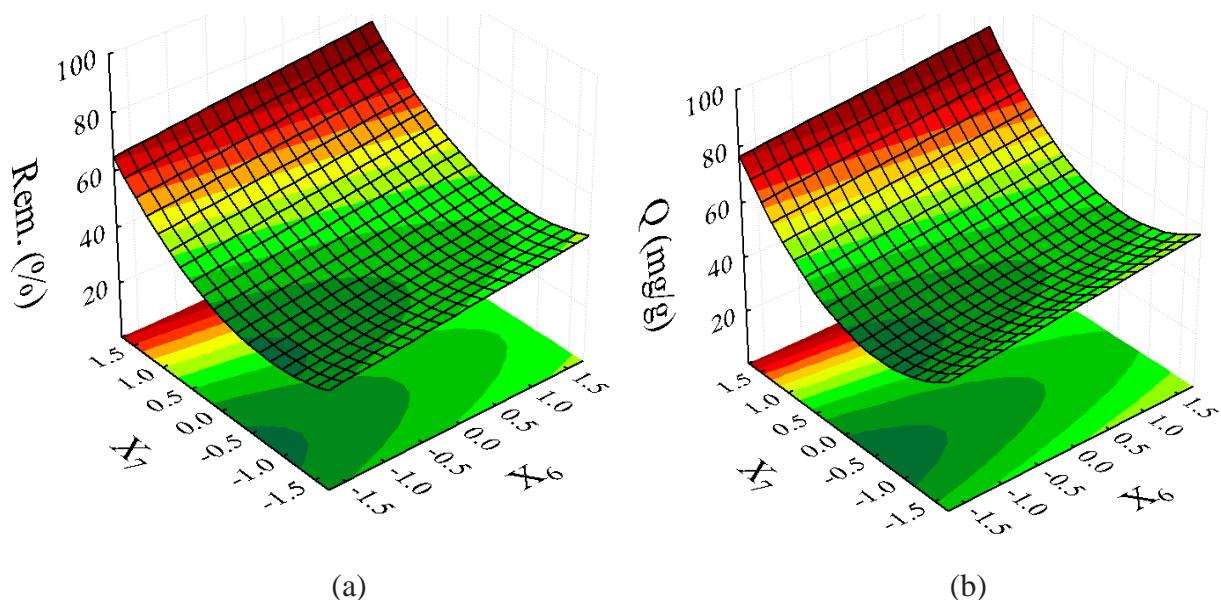


Figura 4.14 – Efeitos da temperatura (X_6) e do pH (X_7) na remoção do azul de metileno (Rem.) (a) e capacidade de adsorção (Q) (b)

Os efeitos das variáveis concentração inicial de azul de metileno (X_8) e concentração de adsorvente (X_9) na Rem e em Q são apresentados nas Fig. 4.15a e Fig. 4.15b, respectivamente. Nota-se, na Fig 4.15a, o efeito negativo do aumento da concentração inicial de azul de metileno (X_8) na remoção de azul de metileno (Rem.). Com o aumento da concentração de azul de metileno, há adsorvato em excesso e, por isso, a eficiência da remoção do corante reduz. Também é possível observar que o aumento da concentração de adsorvente (X_9) resulta em um aumento da Rem devido à maior área superficial total no sistema e a maior quantidade de sítios disponíveis para a adsorção (GEÇGEL; ÖZCAN; GÜRPINAR, 2013).

Já na Fig 4.15b, nota-se o efeito quadrático tanto para concentração inicial de azul de metileno (X_8) e a concentração de adsorvente (X_9) em Q. O aumento inicial de Q com a elevação da concentração inicial de azul de metileno pode estar relacionado com a maior disponibilidade de moléculas de adsorvato. Entretanto, em altas concentrações iniciais de azul de metileno, a auto-associação das moléculas desfavorece a adsorção (ISLAM et al., 2017). Finalmente, observa-se o aumento de Q com maiores concentrações de adsorvente (X_9) até

um ponto máximo, a partir do qual haverá excesso de adsorvente. Sendo assim, as melhores condições estão próximos aos níveis centrais.

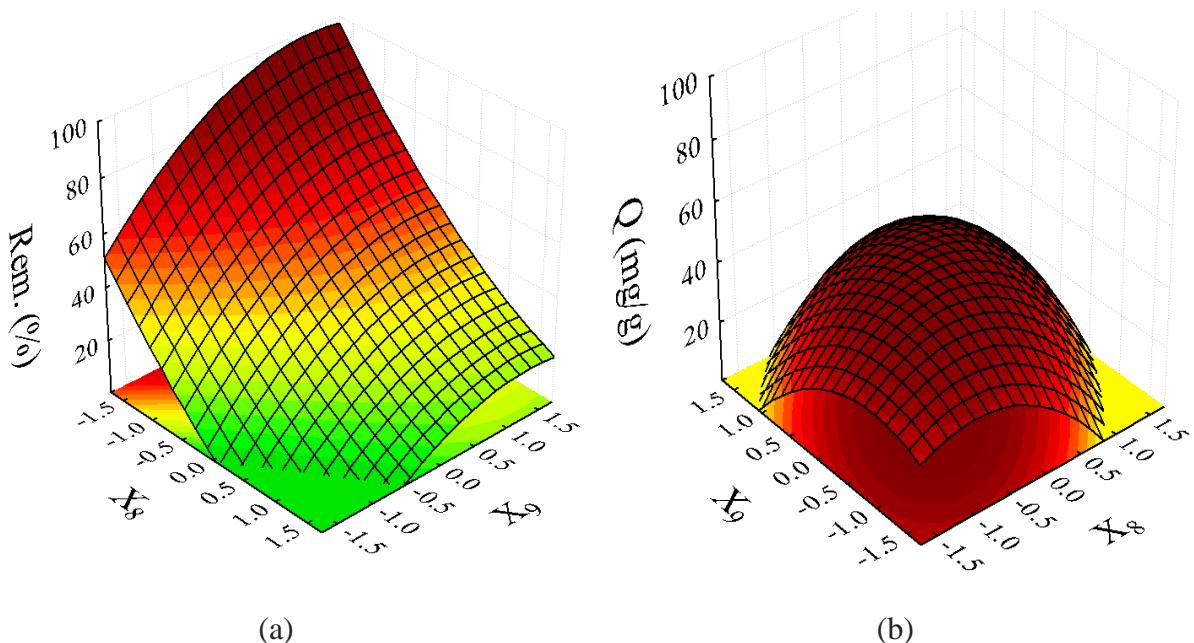


Figura 4.15 – Efeitos da concentração inicial de azul de metileno (X_8) e concentração de adsorvente (X_9) na remoção do azul de metileno (Rem.) (a) e capacidade de adsorção (Q) (b)

4.8. Otimização da adsorção

Ao se otimizar o processo de adsorção, é importante maximizar as duas respostas, i.e., remoção e capacidade de adsorção, simultaneamente. Pois, é desejável que se remova o máximo de adsorvato utilizando a menor quantidade de adsorvente possível. Assim, é necessário utilizar técnicas de otimização para múltiplas respostas. Nesta etapa, a Função de Desejabilidade (DERRINGER; SUICH, 1980) foi usada novamente. A Fig. 4.16 mostra os resultados da função de deseabilidade aplicada neste caso.

As condições ótimas encontradas foram: T de 47,2°C, pH de 12,16, MB de 143,00 mg/L e Ads de 2,01 g/L. Nessas condições, as equações de regressão (Eqs. 4.3 e 4.4) previram valores de 98,40% e 81,46 mg/g para Rem e Q, respectivamente. Foram realizados testes confirmatórios nas condições indicadas como ótimas. Os resultados experimentais para Rem e Q são apresentados na Tabela 4.11. Os desvios dos valores em relação aos valores experimentais foram de 2,2% e 7,0% para Rem e Q, respectivamente.

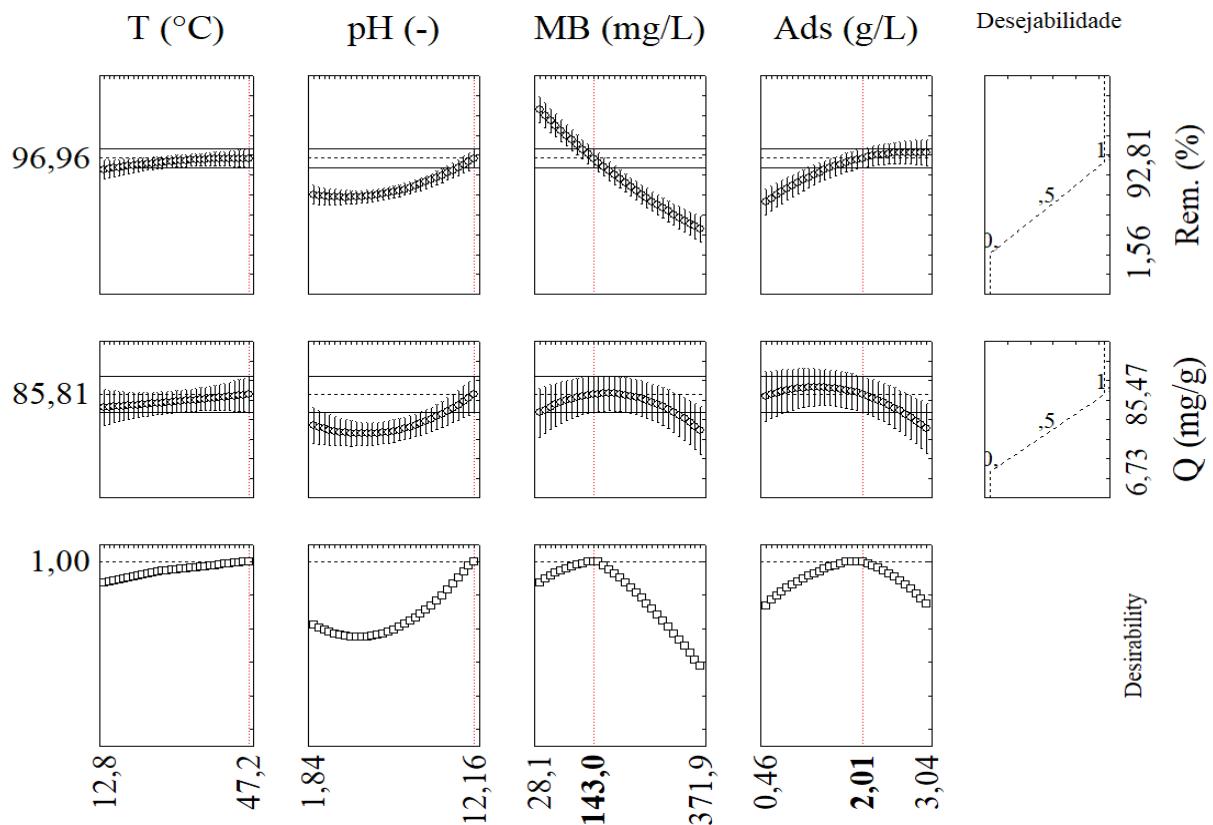


Figura 4.16 – Otimização por deseabilidade para a maximização simultânea da remoção de azul de metileno (Rem.) e capacidade de adsorção (Q)

Tabela 4.11 – Valores experimentais de Rem. (%) e Q (mg/g) na HTC do resíduo de acerola obtidos nas condições otimizadas

Resposta	Valor experimental	Valor Preditivo
Rem (%)	$96,27 \pm 0,28$	98,40
Q (mg/g)	$76,07 \pm 0,46$	81,46

Nota-se que o valor de Rem no ponto ótimo foi superior a todos encontrados no planejamento experimental (Tabela 4.8). Entretanto, Q do experimento 20 foi superior ao encontrado nas condições otimizadas. No Experimento 20, foi utilizada uma concentração inicial de azul de metileno de 200,0 mg/L, ou seja, superior ao do ponto ótimo (140,0 mg/L). Como observado na Fig. 4.15b, o aumento desta variável melhora a capacidade de adsorção até, aproximadamente, o ponto central (200,0 mg/L). Assim, o aumento da concentração inicial de azul de metileno favorece um aumento em Q. Por outro lado, este aumento vem concomitante com uma queda em Rem (Fig. 4.15a). Portanto, neste caso, a otimização pela Função Deseabilidade não foi capaz de obter uma condição experimental que resultasse nos maiores valores possíveis para Rem e Q isoladamente. Porém foi encontrada uma condição em que se obtêm os maiores valores possíveis de Rem e Q simultaneamente.

4.9. Cinética de adsorção e isotermas de equilíbrio

O estudo da cinética de adsorção foi realizado com o intuito de verificar o tempo necessário para que o sistema atinja o equilíbrio, ou seja, o tempo a partir do qual não haverá mudanças significativas na concentração de azul de metileno da solução aquosa. Para isso, as condições selecionadas foram temperatura de 30°C, pH do meio de 7,0, concentração inicial de azul de metileno de 200 mg/L e concentração de adsorvente de 1,75 g/L. Essas condições representam os níveis centrais do planejamento de adsorção apresentado no item 4.5. A curva da cinética de adsorção é apresentada na Fig. 4.17, assim como o ajuste para os modelos matemáticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

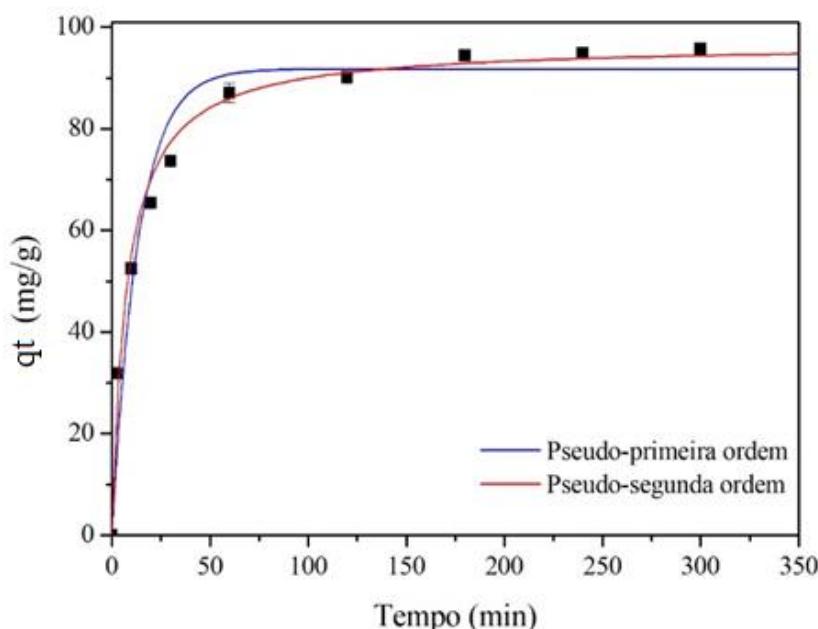


Figura 4.17 – Dados experimentais da cinética de adsorção do azul de metileno em HC_{op} ajustes dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem

Observa-se que, a partir de 180 min, não há variação significativa da capacidade de adsorção (q_t), sendo este valor de 95,73 mg/g. Os resultados da constante da taxa de adsorção (k₁ e k₂) e capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) obtidos como parâmetros dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, assim como o coeficiente de correlação (r²), a raiz do erro quadrático médio (RMSE), o erro médio relativo (ARE) são apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 – Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira (Eq. 2.2) e pseudo-segunda ordem (Eq. 2.4) para a cinética de adsorção do azul de metileno em HC_{op}

Pseudo-primeira ordem		Pseudo-segunda ordem	
Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
q_e	91,78	q_e	96,77
k_1	$7,54 \cdot 10^{-2}$	k_2	$1,38 \cdot 10^{-3}$
r^2	0,92	r^2	0,98
ARE	0,11	ARE	0,06
RMSE	7,02	RMSE	3,65

Nota-se que o maior valor de r^2 e menores valores de RMSE e ARE para os ajustes dos modelos de adsorção são aqueles do modelo de pseudo-segunda ordem. Além disso, o valor de q_e para esse modelo (96,77 mg/g) é consistente com o valor máximo da capacidade de adsorção observado na Fig. 4.17 (95,52 mg/g). Portanto, relaciona-se a adsorção de azul de metileno ao modelo de pseudo-segunda ordem.

Também foi realizado o estudo das isotermas de equilíbrio para o sistema azul de metileno/ HC_{op} . Os dados experimentais e ajustes são apresentados na Fig. 4.18.

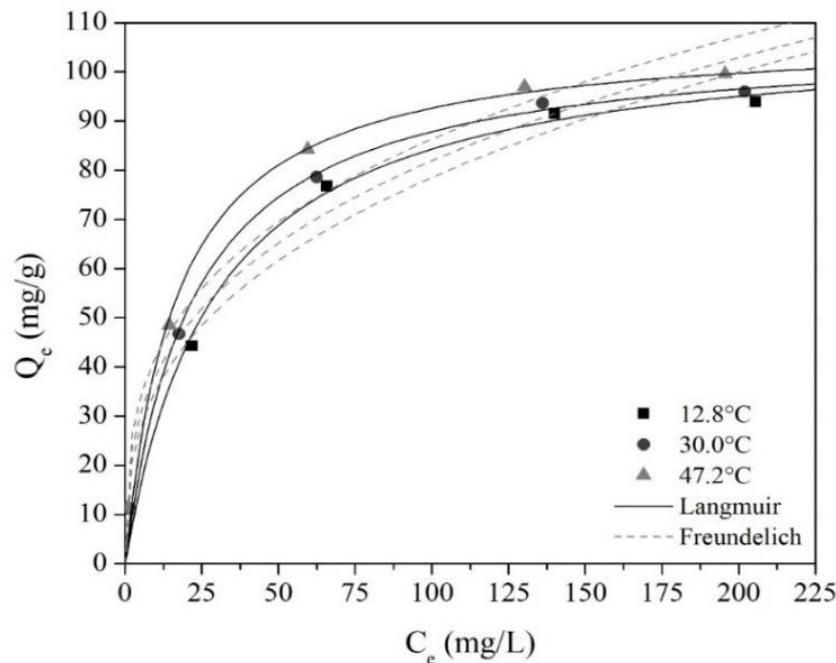


Figura 4.18 – Dados experimentais das isotermas de adsorção do azul de metileno em HC_{op} e ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich

Nota-se que, com o aumento da temperatura, há também um aumento na capacidade de adsorção, confirmando as características endotérmicas. Também é possível observar, na Fig. 4.18, que a capacidade máxima de adsorção no equilíbrio, determinada

experimentalmente, foi de 93,89 mg/g na temperatura de 12,8°C, 96,04 mg/g na temperatura de 30,0°C e 99,57 mg/g a 47,2°C. Finalmente, na Tabela 4.13 são apresentados os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich ajustados aos dados experimentais, assim como r^2 , ARE e RMSE.

Tabela 4.13 – Parâmetros dos modelos de Langmuir (Eq. 2.5) e Freundlich (Eq. 2.7) para a adsorção de azul de metileno em HC_{op}

Isoterma	Parâmetros	12,8°C	30,0°C	47,2°C
Langmuir	KL	0,03	0,05	0,06
	qL (mg/g)	108,88	107,05	108,11
	r^2	0,99	>0,99	0,99
	ARE	0,13	0,10	0,12
	RSME	3,41	2,63	3,49
Freundlich	KF	15,79	18,02	20,48
	n	2,87	3,04	3,20
	r^2	0,96	0,96	0,97
	ARE	0,18	0,20	0,20
	RSME	6,90	7,25	6,76

Observa-se que os valores de r^2 para ambos os modelos a diferentes temperaturas foram superiores a 0,96. Entretanto, os maiores valores de r^2 , assim como os menores valores de ARE e RMSE são aqueles obtidos para o ajuste ao modelo de Langmuir. Portanto, o modelo de Langmuir foi o mais adequado para o ajuste aos dados experimentais de equilíbrio.

Os valores do parâmetro qL na isoterma de Langmuir, apresentados na Tabela 4.13, representam a capacidade máxima de adsorção. O HC_{op} apresentou capacidade máxima de adsorção de azul de metileno variando de 107,05 a 108,88 mg/g. Esses valores são relativamente próximos dos observados nos testes cinéticos (95,52 mg/g) e determinados experimentalmente nas isotermas de adsorção (93,89-99,57 mg/g). Os desvios dos valores de capacidade de adsorção obtidos a partir do ajuste com o modelo de Langmuir em relação aos determinados experimentalmente nas isotermas de equilíbrio foram de 15,97%, 10,29% e 8,58%.

A capacidade de adsorção observada para o HC_{op} foi próxima ou superior aos descritos em outros estudos utilizando outros bio-carvões. Alatalo et al. (2016) encontraram a capacidade de adsorção do azul de metileno em hidrocarvões de frutose na faixa máxima de 63,97 a 95,96 mg/g. Já Ronix et al. (2017) observaram a capacidade máxima de 34,85 mg/g para a adsorção de azul de metileno no hidrocarvão da casca de café.

Ainda foi calculado o parâmetro de separação adimensional (RL) para o modelo de Langmuir. Esse parâmetro prevê a forma da isoterma e indica se a mesma é favorável ($RL < 1$), desfavorável ($RL > 1$), linear ($RL = 1$) ou irreversível ($RL = 0$). A Tabela 4.14 mostra os valores de RL para este trabalho, que variaram de 0,05 a 0,58.

Tabela 4.14 – Parâmetro de separação adimensional de Langmuir (RL) para a adsorção de azul de metíleno em HC_{op}

T (°C)	MB (mg/L)				
	21,00	99,33	200,00	300,00	370,00
12,8°C	0,58	0,23	0,13	0,09	0,07
30,0°C	0,51	0,18	0,10	0,07	0,06
47,2°C	0,46	0,15	0,08	0,06	0,05

Nota-se que o processo de adsorção é favorável para todas as concentrações e temperaturas iniciais investigadas neste trabalho ($0 < RL < 1$). Também é possível observar que, com o aumento da concentração inicial e da temperatura, o processo de adsorção aproxima-se cada vez mais da irreversibilidade. Comportamento semelhante foi identificado por Foroughi-Dahr et al. (2015) investigando a adsorção do vermelho do Congo em resíduos de chá.

4.10. Estudo termodinâmico

A partir dos dados obtidos nos testes de isotermas de equilíbrio, foi realizada a análise dos parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção do azul de metíleno em HC_{op} . Esses parâmetros fornecem informações adicionais sobre as alterações energéticas associadas ao processo de adsorção. As equações mais comuns relacionam parâmetros termodinâmicos como mudança na energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) (ANASTOPOULOS; KYZAS, 2016). A Tabela 4.15 apresenta os parâmetros de adsorção termodinâmica estimados em diferentes valores de temperatura e concentrações iniciais do corante.

Observa-se que o processo apresentou valores negativos de ΔG° para todas as temperaturas avaliadas, sendo cada vez mais negativo com o aumento da temperatura. O aumento dos valores de ΔG° , em módulo, são relacionados à espontaneidade do processo e seu favorecimento em altas temperaturas (ISLAM et al., 2017).

Tabela 4.15 – Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de azul de metileno em HC_{op}

T (K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/molK)	ΔG° (kJ/mol)
285,95			-24,852
303,15	11,063	0,126	-27,012
320,35			-29,172

Já os valores positivos de ΔS° indicam o aumento da aleatoriedade na interface sólido/líquido durante a adsorção, devido a mudanças no adsorvato e no adsorvente (MUTHUKKUMARAN; ARAVAMUDAN, 2017). Este aumento na aleatoriedade também está relacionado à remoção de moléculas de água que estavam em contato com a superfície do sólido para permitir que moléculas do adsorvato possam se ligar ao adsorvente (YANG et al., 2010).

Finalmente, os valores positivos de ΔH° confirmam a natureza endotérmica do processo. Embora menos comuns, os processos de adsorção podem ser endotérmicos e espontâneos, como relatado em diversos estudos (BULUT; AYDIN, 2006; FOROUGHI-DAHR et al., 2015; GEÇGEL; ÖZCAN; GÜRPINAR, 2013; ISLAM et al., 2017; MUTHUKKUMARAN; ARAVAMUDAN, 2017; ZHANG; ZHANG; LI, 2018).

A endotermicidade dos processos adsortivos é possível devido a duas forças motrizes para os processos naturais: a tendência do sistema a adotar o menor estado energético e a tendência a adotar a maior entropia. Se essas forças motrizes se opuserem, o sistema se moverá em direção ao sentido em que ocorre a maior mudança. Assim, a diferença entre o aumento da energia e o aumento da aleatoriedade será a força motriz das mudanças no sistema. Portanto, uma reação espontânea e endotérmica, como a adsorção de azul de metileno no HC_{op}, ocorrerá quando a entalpia e a entropia produzirem um ΔG° negativo (MACWOOD; VERHOEK, 1961).

Segundo Tahir e Rauf (2003), uma possível explicação para a endotermicidade do processo de adsorção se deve ao fato de as moléculas ou íons dos adsorvatos estarem solvatados em água. Por isso, para que o adsorvato se ligue de maneira química e/ou física ao sólido adsorvente, é necessário que os íons/moléculas de adsorvato “percam”, em certa extensão, as moléculas de água que os envolvem. Este processo de retirada da água requer o fornecimento de energia. Assim, assume-se que o processo de perda de moléculas de água excede a exotermicidade da ligação dos íons e/ou moléculas à superfície do adsorvente.

A magnitude dos valores de ΔH° e ΔG° fornece informações importantes sobre o mecanismo de adsorção envolvido na remoção azul de metileno em HC_{op}. Geralmente, as forças de adesão de 84 kJ/mol a 420 kJ/mol estão ligadas à quimissorção e os valores

inferiores 84 kJ/mol estão relacionados à fisissorção. Enquanto o ΔG° para quimissorção está entre -80 kJ/mol e -400 kJ/mol, e para a fisissorção está entre -20 kJ/mol e 0 kJ/mol. Portanto, os valores de ΔH° e ΔG° sugerem que a fisissorção é o mecanismo de controle predominante (KUO; WU; WU, 2008).

4.11. Ativação do hidrocarvão

Na última etapa deste trabalho, foi realizada a ativação química do hidrocarvão com hidróxido de potássio (KOH) como agente ativante. Para isto, o hidrocarvão (HC) foi produzido na temperatura de 206°C, tempo de reação de 5h, pH da água de alimentação de alimentação de 7,00 e velocidade de agitação de 1500 rpm, ou seja, o experimento 18 do planejamento experimental para HTC. Esse experimento foi selecionado, pois foi aquele que o hidrocarvão apresentou maior área superficial (20,30 m²/g). O HC e o HC_a foram caracterizados a partir de suas áreas superficiais (S_{BET}) e imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As cinéticas de adsorção do azul de metileno em HC e HC_a também foram realizadas.

4.11.1. Caracterização do HC e do HC_a

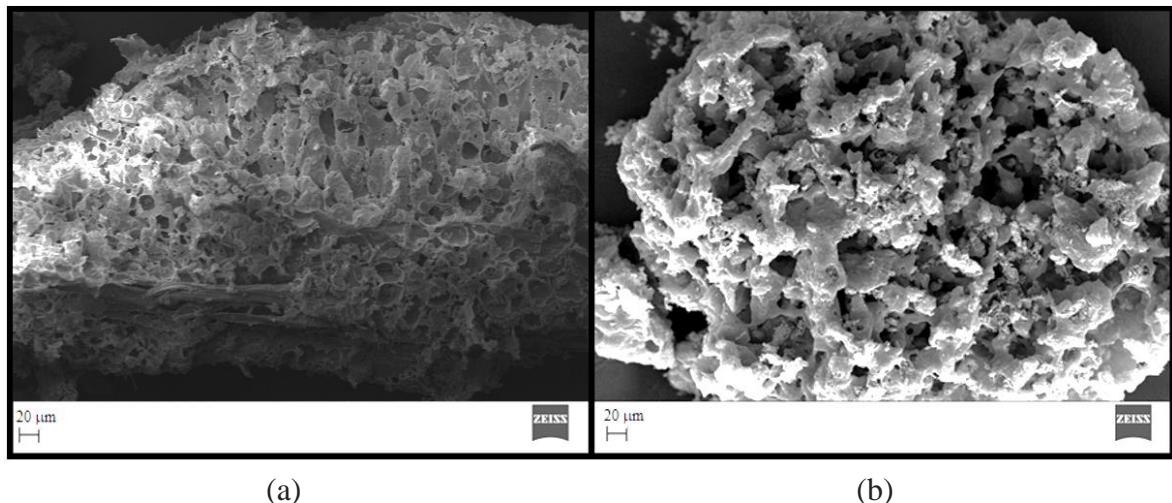
Na Tabela 4.16 são apresentados os resultados de S_{BET} para HC e o HC_a. Apesar de a S_{BET} do HC ser superior aos demais hidrocarvões estudados neste trabalho, sua área superficial é consideravelmente inferior àquelas de carvões de ativados (DARMSTADT et al., 2000). Entretanto, após a ativação química com KOH, a área superficial aumentou de 20,30 m²/g para 348,09 m²/g.

Tabela 4.16 – Área superficial do hidrocarvão (HC) e do hidrocarvão ativado (HC_a)

Amostra	S _{BET} (m ² /g)
HC	20,30 ± 0,09
HC _a	348,09 ± 0,12

A modificação da estrutura do HC após a ativação pode ser observada nas imagens do MEV apresentadas na Fig. 4.19. As amostras de HC e HC_a foram observadas a uma ampliação de 500x. Nota-se que o HC (Fig. 4.19a) contém menos poros e, após a ativação, uma quantidade significativa de poros foi desenvolvida no HC_a (Fig. 4.19b). Isso indica que o KOH catalisou com sucesso a formação de novos poros na ausência de oxigênio, temperatura

de 700°C e tempo de reação de 1h. Observações semelhantes foram feitas por Hamid, Chowdhury e Zain (2014) após a ativação química com KOH para biochar do resíduo de mangostão.



(a)

(b)

Figura 4.19 – Microscopia de varredura eletrônica do HC (a) e do HC_a (b)

Novas micrografias a 2500x, 5000x e 30000x de ampliação foram realizadas para o HC_a (Fig. 4.20).

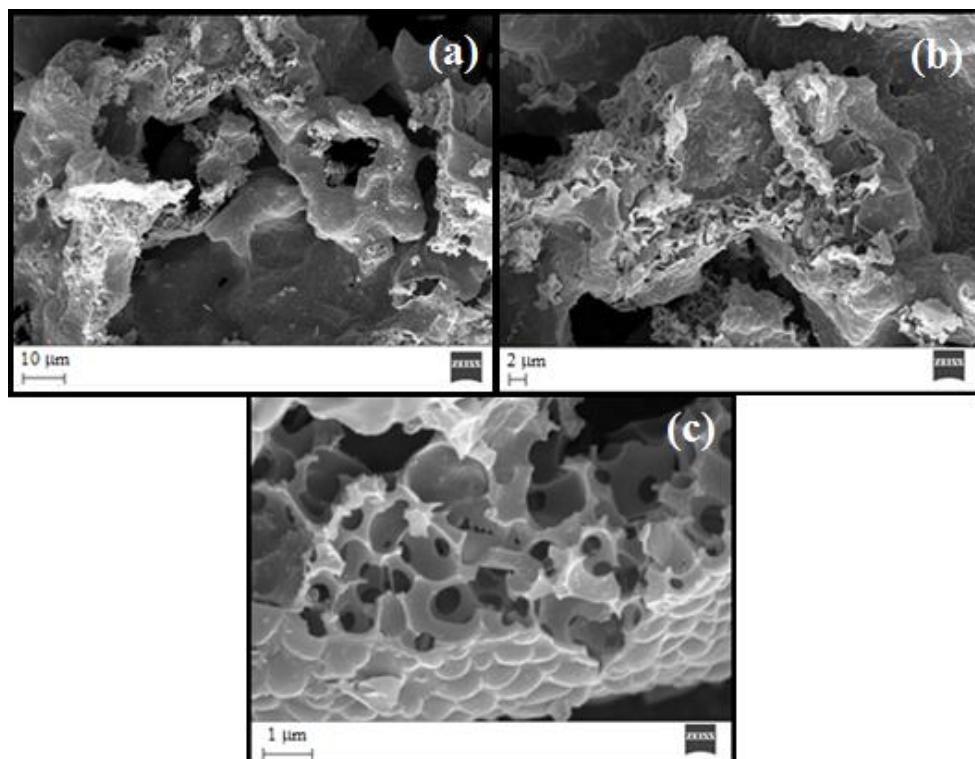


Figura 4.20 – Microscopia de varredura eletrônica do HC_a a 2500x (a), 5000x (b) e 30000x (c)

Na Fig. 4.20a e 4.20b, é possível poros de diferentes diâmetros que se formaram após a ativação devido à intensa eliminação de voláteis nas reações secundárias na estrutura do hidrocarvão submetido ao processo de ativação. A estrutura porosa e a elevada área superficial indicam que o HC_a é um candidato a ser utilizado como adsorvente.

4.11.2. Adsorção do azul de metileno em HC e HC_a

Para o estudo da adsorção do azul de metileno em HC e HC_a, foram realizados testes de cinética de adsorção. As condições selecionadas foram as mesmas utilizadas no teste de cinética de adsorção no HC_{op}, i.e., temperatura de 30°C, pH do meio de 7,0, concentração inicial de azul de metileno de 200 mg/L e concentração de adsorvente 1,75 g/L. As curvas da cinética de adsorção são apresentadas na Fig. 4.21, assim como o ajuste para os modelos matemáticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

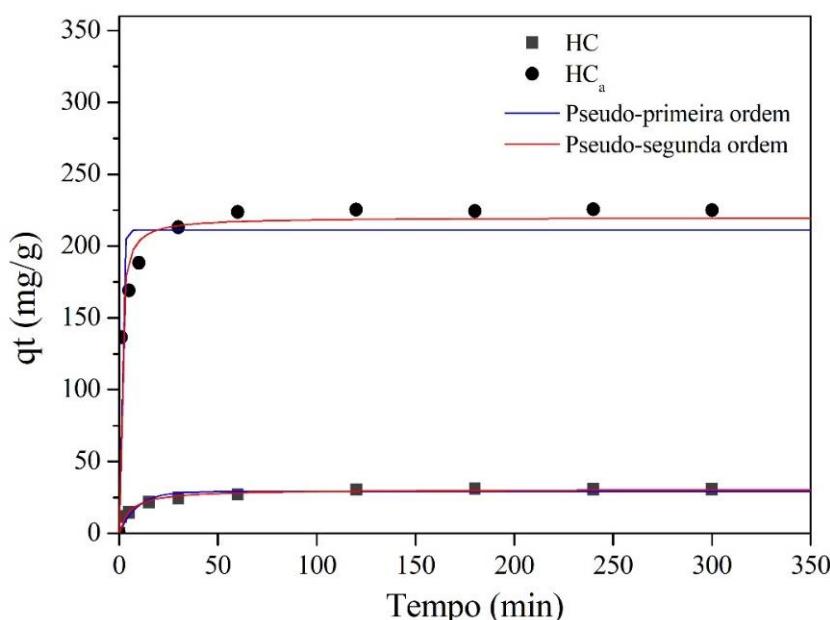


Figura 4.21 – Dados experimentais da cinética de adsorção do azul de metileno em HC e HC_a e ajustes dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem

Observa-se que, a partir de 120 min, não houve variação significativa da capacidade de adsorção (qt) tanto para o HC quanto para o HC_a. Os resultados da constante da taxa de adsorção (k_1 e k_2) e capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) obtidos como parâmetros dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, assim como o coeficiente de correlação (r^2), a raiz do erro quadrático médio (RMSE), o erro médio relativo (ARE) são apresentados na Tabela 4.17.

Tabela 4.17 – Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira (Eq. 2.2) e pseudo-segunda ordem (Eq. 2.4) para a cinética de adsorção do azul de metileno em HC e HC_a

Adsorvente	Pseudo-primeira ordem		Pseudo-segunda ordem	
	Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
HC	q _e	29,16	q _e	30,62
	k ₁	0,11	k ₂	0,99
	r ²	0,89	r ²	0,93
	ARE	0,15	ARE	0,10
	RMSE	3,31	RMSE	2,93
HC _a	q _e	211,21	q _e	219,96
	k ₁	6,26.10 ⁻³	k ₂	5,6.10 ⁻³
	r ²	0,94	r ²	0,98
	ARE	0,08	ARE	0,04
	RMSE	17,98	RMSE	10,58

Os maiores valores de r² e os menores valores de RMSE e ARE para os ajustes aos modelos de adsorção são aqueles do modelo de pseudo-segunda ordem. Desta forma, relaciona-se a adsorção de azul de metileno em HC e HC_a ao modelo de pseudo-segunda ordem, assim como foi observado para o HC_{op}.

Ainda na Tabela 4.17, observa-se que a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) para o HC_a foi de 219,96 mg/g, valor 7,2 vezes superior ao observado para o HC, que foi de 30,62 mg/g. Portanto, a ativação química do hidrocarvão com KOH foi capaz de elevar a área superficial do hidrocarvão e aprimorar a capacidade de adsorção.

Neste capítulo, os resultados obtidos foram apresentados e discutidos. Tais resultados ainda foram comparados com aqueles da literatura científica quando pertinente.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Neste estudo, a caracterização do resíduo de acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) evidenciou esta biomassa como potencial precursora para processos de termoconversão. O baixo teor de cinzas (3,25%, b.s.) comparado ao de outros resíduos agroindustriais aponta a possibilidade de utilizá-lo para a produção de combustíveis sólidos.

Através do planejamento experimental para a carbonização hidrotérmica (HTC), foi possível observar que as variáveis temperatura, tempo reacional, razão biomassa/água, pH da água de alimentação e velocidade de agitação foram estatisticamente significativas para o rendimento de sólidos (SY) e teor de grupos funcionais oxigenados (OFG). Após a otimização do processo de HTC, foi obtido um hidrocarvão com SY (66,70%) e OFG (7,57 mmol/g) superiores aos reportados na literatura para outras biomassas. O hidrocarvão produzido no ponto ótimo (HC_{op}) é um material de pequena área superficial ($4,82\text{ m}^2/\text{g}$) quando comparado com outros adsorventes tradicionais. Apesar disso, o hidrocarvão apresentou características apropriadas para a adsorção devido ao elevado OFG.

Para o processo de adsorção, observou-se que as variáveis temperatura, pH da solução, concentração de azul de metileno e concentração de adsorvente foram estatisticamente significativas para a remoção de azul de metileno e a capacidade de adsorção do HC_{op} , sendo que níveis mais altos de temperatura e pH favorecem o processo de adsorção. Os valores obtidos através do estudo de otimização para temperatura, pH, concentração de azul de metileno e concentração de adsorvente foram de $47,2^\circ\text{C}$, 12,16, 143,00 mg/L e 2,01 g/L,

respectivamente. Nessas condições, a remoção foi de 98,40% e a capacidade de adsorção de 81,46 mg/g.

O modelo de pseudo-segunda ordem melhor se ajustada aos resultados experimentais dos testes cinéticos. Enquanto o modelo de Langmuir melhor descreve os dados das isotermas de equilíbrio. Na análise termodinâmica, observou-se que o processo é endotérmico, espontâneo e é controlado, provavelmente, pela fisissorção.

A ativação do hidrocarvão com o hidróxido de potássio (KOH) como agente ativante aumentou a área superficial de 20,30 m²/g para 348,09 m²/g. Na avaliação da aplicação do hidrocarvão ativado melhorou a capacidade de adsorção do material em 7,18 vezes.

Portanto, notou-se que a HTC do resíduo de acerola é uma tecnologia promissora para modificação sustentável de biomassas. Também foi possível observar que o hidrocarvão obtido é apropriado para a aplicação como adsorvente de contaminantes aquáticos.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, tem-se:

- Realizar adaptações na unidade a fim de comportar estudos como a liquefação hidrotérmica e pirólise rápida em leito fixo;
- Estudar os efeitos da inclusão de atmosfera inerte;
- Averiguar outras aplicações para o hidrocarvão, como corretores de solo, além de sua fitotoxicidade;
- Avaliar a aplicação de líquidos iônicos como possíveis solventes e catalisadores das reações de degradação da biomassa;
- Estudar a aplicação de diferentes solventes, como etanol, e também o consórcio com a água em diferentes razões de solventes;
- Examinar a adição de sais como catalisadores na carbonização hidrotérmica a fim de promover a carbonização e ativação do hidrocarvão em uma única etapa;
- Avaliar novos agentes ativantes e diferentes temperaturas de ativação.

REFERÊNCIAS

ABUD, A. K. de S.; NARAIN, N. Incorporação da farinha de resíduo do processamento de polpa de fruta em biscoitos: uma alternativa de combate ao desperdício. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 12, n. 04, p. 257–265, 2010.
<https://doi.org/10.4260/BJFT200980090002>

ahn, S. Y. et al. Utilization of wood biomass char in a direct carbon fuel cell (DCFC) system. **Applied Energy**, v. 105, p. 207–216, 2013.
<http://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.01.023>

ALATALO, S.-M. et al. Meso- and microporous soft templated hydrothermal carbons for dye removal from water. **Green Chemistry**, v. 18, n. 4, p. 1137–1146, 2016.
<http://doi.org/10.1039/c5gc01796c>

ALMEIDA, A. et al. Effect of temperature on the gasification of olive bagasse particles. **Journal of the Energy Institute**, v. 92, n. 1, p. 153–160, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.joei.2017.10.012>

ALVAREZ-CHAVEZ, B. J. et al. Physical,chemical,thermal and biological pre-treatment technologies in fast pyrolysis to maximize bio-oil quality: A critical review. **Biomass and Bioenergy**, v. 128, p. 1-15, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105333>

ÁLVAREZ-MURILLO, A. et al. Study of variables in energy densification of olive stone by hydrothermal carbonization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 307–314, 2015.
<http://doi.org/10.1016/j.jaat.2015.01.031>

ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena? **Journal of Molecular Liquids**, v. 218, p. 174–185, 2016.
<http://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.059>

ANDRADE, L. A. et al. Characterization and product formation during the catalytic and non-catalytic pyrolysis of the green microalgae Chlamydomonas reinhardtii. **Renewable Energy**, v. 119, n. x, p. 731–740, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.12.056>

ANDRADE, L. A.; BARROZO, M. A. S.; VIEIRA, L. G. M. Thermo-chemical behavior and product formation during pyrolysis of mango seed shell. **Industrial Crops and Products**, v. 85, p. 174–180, 2016.
<http://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.03.004>

AQUINO NETO, S. De et al. Tratamento de resíduos de corante por eletroflocação: um experimento para cursos de graduação em química. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1468–1471, 2011.
<http://doi.org/10.1590/S0100-40422011000800030>

ARTUZO, F. D. et al. O potencial produtivo brasileiro: uma análise histórica da produção de milho. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, v. 12, n. 2, p. 515, 2019.
<https://doi.org/10.17765/2176-9168.2019v12n2p515-540>

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D3172-89**: Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke, West Conshohocken, PA, 2002.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E1534-93**: Standard Test Method for Determination of Ash Content of Particulate Wood Fuels, West Conshohocken, PA, 1998a.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E871-82**: Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels, West Conshohocken, PA, 1998b.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E872-82**: Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels, West Conshohocken, PA, 1998c.

BARREIRO, D. L. et al. Hydrothermal liquefaction (HTL) of microalgae for biofuel production: state of the art review and future prospects. **Biomass and Bioenergy**, v. 53, p. 113-127, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.12.029>

BARGMANN, I. et al. Hydrochar and Biochar Effects on Germination of Spring Barley. **Journal of Agronomy and Crop Science**, v. 199, n. 5, p. 360–373, 2013.
<http://doi.org/10.1111/jac.12024>

BARREIRO, D. L. et al. Hydrothermal liquefaction (HTL) of microalgae for biofuel production: State of the art review and future prospects. **Biomass and Bioenergy**, v. 53, n. 0, p. 113–127, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.12.029>

BASSO, D. et al. Agro-industrial waste to solid biofuel through hydrothermal carbonization. **Waste Management**, v. 47, p. 114–121, 2016.
<http://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.05.013>

BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis**: Practical Design and Theory. Academic Press. Elsevier. 2010.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374988-8.00002-7>

BELWAL, T. et al. Phytopharmacology of Acerola (*Malpighia spp.*) and its potential as functional food. **Trends in Food Science and Technology**, v. 74, n. October 2017, p. 99–106, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.01.014>

BENAVENTE, V.; CALABUIG, E.; FULLANA, A. Upgrading of moist agro-industrial wastes by hydrothermal carbonization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 89–98, 2015.
<http://doi.org/10.1016/j.jaat.2014.11.004>

BILLER, P.; ROSS, A. B. Potential yields and properties of oil from the hydrothermal

- liquefaction of microalgae with different biochemical content. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p. 215–225, 2011.
<http://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.028>
- BLEDZKI, A. K. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**, v. 24, n. 2, p. 221–274, 1999.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(98\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(98)00018-5)
- BOBLETER, O. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. **Progress in Polymer Science**, v. 19, n. 5, p. 797–841, 1994.
[https://doi.org/10.1016/0079-6700\(94\)90033-7](https://doi.org/10.1016/0079-6700(94)90033-7)
- BOREL, L. D. M. S. et al. Pyrolysis of brewer's spent grain: Kinetic study and products identification. **Industrial Crops and Products**, v. 121, n. April, p. 388–395, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.05.051>
- BORTOLOTTI, C. T. et al. Hydrodynamic study of a mixture of west Indian cherry residue and soybean grains in a spouted bed. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 91, n. 11, p. 1871-1880, 2013.
<http://doi.org/10.1002/cjce.21870>
- BRENNAN, L.; OWENDE, P. Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 2, p. 557–577, 2010.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.009>
- BRIÃO, G. V. et al. Adsorption of crystal violet dye onto a mesoporous ZSM-5 zeolite synthetized using chitin as template. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 508, p. 313–322, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.08.070>
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68–94, 2012.
<http://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>
- BULUT, Y.; AYDIN, H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. **Desalination**, v. 194, n. 1–3, p. 259–267, 2006.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.032>
- BURATTI, C. et al. Optimization of torrefaction conditions of coffee industry residues using desirability function approach. **Waste Management**, v. 73, p. 523–534, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.04.012>
- BUSCH, D. et al. Genotoxic and phytotoxic risk assessment of fresh and treated hydrochar from hydrothermal carbonization compared to biochar from pyrolysis. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 97, p. 59–66, 2013.
<http://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.07.003>
- CAETANO, P. K.; DAIUTO, É. R.; VIEITES, R. L. Característica físico-química e sensorial de geleia elaborada com polpa e suco de acerola. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.

15, n. 3, p. 191–197, 2012.

<http://doi.org/10.1590/S1981-67232012005000011>

CASTRO, M. O. et al. Hydrochar as protein support: preservation of biomolecule properties with non-covalent immobilization. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 23, p. 13378–13389, 2017.

<http://doi.org/10.1007/s10853-017-1441-7>

ÇEÇEN, F.; AKTAS, Ö.. **Activated carbon for water and wastewater treatment: Integration of adsorption and biological treatment**. John Wiley & Sons, 2011.

CHAN, Y. H. et al. Optimization of hydrothermal liquefaction of palm kernel shell and consideration of supercritical carbon dioxide mediation effect. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 133, p. 640-646, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.06.007>

CHEN, X. et al. Effects of aqueous phase recirculation in hydrothermal carbonization of sweet potato waste. **Bioresource Technology**, v. 267, p. 167–174, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.032>

CHEN, J. P.; WU, S. Acid/base-treated activated carbons: characterization of functional groups and metal adsorptive properties. **Langmuir**, v. 20, n.6, p. 2233-2242, 2004.

<https://doi.org/10.1021/la0348463>

CHIARAMONTI, D.; OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 6, p. 1056–1086, 2007.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.07.008>

CHOUDHARY, B. C. et al. Recovery of palladium from secondary waste using soluble tannins cross-linked Lagerstroemia speciosa leaves powder. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 92, n. 7, p. 1667–1677, 2017.

<http://doi.org/10.1002/jctb.5163>

COATES, J.; ED, R. A. M.; COATES, J. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. [s.l.] : Wiley, 2006.

<https://doi.org/10.1002/9780470027318>

CUERVO, M. R., et al. Modification of the adsorption properties of high surface area graphites by oxygen functional groups. **Carbon**, v. 46, n.15, p. 2096-2106, 2008.

<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.08.025>

DAI, J.; CUI, H.; GRACE, J. R. Biomass feeding for thermochemical reactors. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 5, p. 716–736, 2012.

<http://doi.org/10.1016/j.pecs.2012.04.002>

DAI, L. et al. Bioresource Technology A synergistic combination of nutrient reclamation from manure and resultant hydrochar upgradation by acid-supported hydrothermal carbonization. **Bioresource Technology**, v. 243, p. 860–866, 2017.

<http://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.016>

DANON, B.; MARCOTULLIO, G.; JONG, W. Mechanistic and kinetic aspects of pentose dehydration towards furfural in aqueous media employing homogeneous catalysis. **Green Chemistry**, v. 16, n.1, p. 39-54 , 2014.

<http://doi.org/10.1039/C3GC41351A>

DARMSTADT, H. et al. Co-pyrolysis under vacuum of sugar cane bagasse and petroleum residue: properties of the char and activated char products. **Carbon**, v. 39, n. 6, p. 815-825, 2001.

[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00204-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00204-9)

DA SILVA, D. I. S. et al. Changes of antioxidant constituents in pineapple (*Ananas comosus*) residue during drying process. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 557–562, 2013.

<http://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.08.001>

DEMIR-CAKAN, R. et al. Carboxylate-Rich Carbonaceous Materials via One-Step Hydrothermal Carbonization of Glucose in the Presence of Acrylic Acid. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 3, p. 484–490, 2009.

<http://doi.org/10.1021/cm802141h>

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 30, n. 2, p. 219–230, 2004.

<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2003.10.004>

DEMIRBAŞ, A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. **Energy Conversion and Management**, v. 41, n. 6, p. 633–646, 2000.

[https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(99\)00130-2](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(99)00130-2)

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. **Journal of Quality Technology**, v. 12, n. 4, p. 214–219, 1980.

<https://doi.org/10.1080/00224065.1980.11980968>

DI BLASI, C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, n. 1, p. 47-90, 2008.

<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2006.12.001>

DONATE, P. M. Síntese ambientalmente correta a partir de biomassa. **Orbital : The Electronic Journal of Chemistry**, v. 6, n. 2, p. 101–117, 2014.

<https://doi.org/10.17807/orbital.v6i2.570>

DUZZIONI, A. G. et al. Effect of drying kinetics on main bioactive compounds and antioxidant activity of acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) residue. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 48, n. 5, p. 1041–1047, 2013.

<http://doi.org/10.1111/ijfs.12060>

EBOIBI, B. E. Assessing yield and properties of distillate from biocrude and blend after hydrothermal liquefaction of microalgae. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, v. 22, n. 6, p. 949-958, 2018.

<http://doi.org/10.4314/jasem.v22i6.19>

FAN, J. et al. Adsorption of 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solution onto activated carbon derived from loosestrife. **Desalination**, v. 267, n. 2–3, p. 139–146, 2011.
<http://doi.org/10.1016/j.desal.2010.09.016>

FAN, Y., et al. Adsorptive removal of chloramphenicol from wastewater by NaOH modified bamboo charcoal. **Bioresource technology**, v. 101, n.19, p. 7661-7664, 2010.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.046>

FERNANDEZ, M. E. et al. Development and characterization of activated hydrochars from orange peels as potential adsorbents for emerging organic contaminants. **Bioresource Technology**, v. 183, p. 221–228, 2015.
<http://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.035>

FOROUGHI-DAHR, M. et al. Adsorption Characteristics of Congo Red from Aqueous Solution onto Tea Waste. **Chemical Engineering Communications**, v. 202, n. 2, p. 181–193, 2015.
<https://doi.org/10.1080/00986445.2013.836633>

FREUNDLICH, H. Über die Adsorption in Lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57, n. 1, p. 385–470, 1907.
<http://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>

FUNKE, A. F.; ZIEGLER, F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. **Biofuels, Bioproducts & Biorefining**, v. 4, p. 160-177.
<http://doi.org/10.1002/bbb.198>

GAO, P. et al. Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization. **Energy**, v. 97, p. 238–245, 2016.
<http://doi.org/10.1016/j.energy.2015.12.123>

GAO, Z. et al. Pyrolysis behavior of cellulose in a fixed bed reactor: Residue evolution and effects of parameters on products distribution and bio-oil composition. **Energy**, v. 175, p. 1067–1074, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.03.094>

GEÇGEL, Ü.; ÖZCAN, G.; GÜRPINAR, G. Ç. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared from Pea Shells (Pisum sativum). **Journal of Chemistry**, v. 2013, p. 1–9, 2013.
<https://doi.org/10.1155/2013/614083>

GUO, X. et al. Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 38, n. 1, p. 42–46, 2010.
[https://doi.org/10.1016/s1872-5813\(10\)60019-9](https://doi.org/10.1016/s1872-5813(10)60019-9)

HAMEED, B.; DIN, A.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 3, p. 819–825, 2007.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.049>

HAMID, S. B. A.; CHOWDHURY, Z. Z.; ZAIN, S. M.. Base catalytic approach: a promising technique for the activation of biochar for equilibrium sorption studies of copper, Cu (II) ions in single solute system. **Materials**, v. 7, n. 4, p. 2815-2832, 2014.

<https://doi.org/10.3390/ma7042815>

HAMMUD, H. H.; SHMAIT, A.; HOURANI, N. Removal of Malachite Green from water using hydrothermally carbonized pine needles. **RSC Advances**, v. 5, n. 11, p. 7909–7920, 2015.

<https://doi.org/10.1039/C4RA15505J>

HASHAIKEH, R. et al. Hydrothermal dissolution of willow in hot compressed water as a model for biomass conversion. **Fuel**, v. 86, n. 10–11, p. 1614–1622, 2007.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.11.005>

HE, C.; GIANNIS, A.; WANG, J. Y. Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior. **Applied Energy**, v. 111, p. 257–266, 2013.

<http://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.084>

HU, B. et al. Engineering Carbon Materials from the Hydrothermal Carbonization Process of Biomass. **Advanced Materials**, v. 22, n. 7, p. 813–828, 2010.

<http://doi.org/10.1002/adma.200902812>

HU, J. et al. Effect of temperature on structure evolution in char from hydrothermal degradation of lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 106, p. 118–124, 2014.

<http://doi.org/10.1016/j.jaat.2014.01.008>

ISLAM, M. A. et al. Methylene blue adsorption on factory-rejected tea activated carbon prepared by conjunction of hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation processes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 52, p. 57-64, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.02.010>

ISLAM, M. A. et al. Mesoporous activated carbon prepared from NaOH activation of rattan (*Lacosperma secundiflorum*) hydrochar for methylene blue removal. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 138, n. January, p. 279–285, 2017.

<http://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.01.010>

KAMBO, H. S.; DUTTA, A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 359–378, 2015.

<http://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050>

KANG, S. et al. Characterization of Hydrochars Produced by Hydrothermal Carbonization of Lignin, Cellulose, d-Xylose, and Wood Meal. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 26, p. 9023–9031, 2012.

<http://doi.org/10.1021/ie300565d>

KANNAN, S.; GARIEPY, Y.; RAGHAVAN, G. S. V. Optimization and characterization of hydrochar produced from microwave hydrothermal carbonization of fish waste. **Waste**

Management, v. 65, p. 159–168, 2017.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.04.016>

KEARNEY, J. Food consumption trends and drivers. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 365, n. 1554, p. 2793–2807, 2010.

<https://doi.org/10.1098/rstb.2010.0149>

KHAN, E. A.; SHAHJAHAN; KHAN, T. A. Adsorption of methyl red on activated carbon derived from custard apple (*Annona squamosa*) fruit shell: Equilibrium isotherm and kinetic studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 249, p. 1195–1211, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.125>

KNEŽEVIĆ, D.; VAN SWAAIJ, W. P. M.; KERSTEN, S. R. A. Hydrothermal Conversion of Biomass: I, Glucose Conversion in Hot Compressed Water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 10, p. 4731–4743, 2009.

<https://doi.org/10.1021/ie801387v>

KRONHOLM, J.; HARTONEN, K.; RIEKKOLA, M. Analytical extractions with water at elevated temperatures and pressures. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, n. 5, p. 396–412, 2007.

<https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.03.004>

KUCHELMEISTER, C; BAUER, S. Rapid Small-Scale Determination of Extractives in Biomass. **BioEnergy Research**, v. 8, n. 1, p. 68-76.

<https://doi.org/10.1007/s12155-014-9493-x>

KUMAR, A. et al. Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste. **Journal of Materials Physics and Chemistry**, v. 2, n. 1, p. 1–8, 2014.

<http://doi.org/10.12691/jmpc-2-1-1>

KUO, C.; WU, C.; WU, J. Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes : Determination of equilibrium , kinetics and thermodynamics parameters. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 327, n. 2, p. 308–315, 2008.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2008.08.038>

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

<https://doi.org/10.1021/ja02242a004>

LEE, J. W. et al. Optimizing the torrefaction of mixed softwood by response surface methodology for biomass upgrading to high energy density. **Bioresource Technology**, v. 116, p. 471–476, 2012.

<http://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.122>

LEI, W. et al. Cellulose nanocrystals obtained from office waste paper and their potential application in PET packing materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 181, n. September 2017, p. 376–385, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.059>

- LI, L. et al. Novel triazolium-based ionic liquids as effective catalysts for transesterification of palm oil to biodiesel. **Journal of Molecular Liquids**, v. 249, p. 732–738, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.097>
- LIBRA, J. A. et al. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. **Biofuels**, v. 2, n. 1, p. 71–106, 2011.
<https://doi.org/10.4155/bfs.10.81>
- LIMA, A. de J. B. et al. Efeito de substâncias empregadas para remoção de cobre sobre o teor de compostos secundários da cachaça. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 845–848, 2009.
<http://doi.org/10.1590/S0100-40422009000400004>
- LIU, Z.; ZHANG, F. S.; WU, J. Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment. **Fuel**, v. 89, n. 2, p. 510–514, 2010.
<http://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.08.042>
- LOHRI, C. et al. Improving the Energy-Related Aspects of Biowaste Treatment in an Experimental Hydrothermal Carbonization Reactor. **Waste Biomass Valor**, v.9, p. 429–442, 2018.
<https://doi.org/10.1007/s12649-016-9746-3>
- LUCENA, G. L. et al. Removal of textile dyes from aqueous solutions by modified chitosan with thioacetamide. **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 8, n. 1, p. 445–458, 2013.
<http://doi.org/10.4136/ambi-agua.973>
- LYNAM, J. G. et al. Acetic acid and lithium chloride effects on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 10, p. 6192–6199, 2011.
<http://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.035>
- MACWOOD, G. E.; VERHOEK, F. H. How can you tell whether a reaction will occur? **Journal of Chemical Education**, v. 38, n. 7, p. 334, 1961.
<https://doi.org/10.1021/ed038p334>
- MARTINS, Q. S. A. et al. Resíduos da indústria processadora de polpas de frutas: capacidade antioxidante e fatores antinutricionais. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, v. 12, n. 2, p. 591, 2019.
<https://doi.org/10.17765/2176-9168.2019v12n2p591-608>
- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 37–46, 2002.
[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3)
- MEZADRI, T. et al. Antioxidant compounds and antioxidant activity in acerola (*Malpighia emarginata* DC.) fruits and derivatives. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 21, n. 4, p. 282–290, 2008.
<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2008.02.002>
- MILONJIC, S. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of

adsorption. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 72, n. 12, p. 1363–1367, 2007.
<http://doi.org/10.2298/JSC0712363M>

MOLINO, A. et al. Electricity production by biomass steam gasification using a high efficiency technology and low environmental impact. **Fuel**, v. 103, p. 179–192, 2013.
<http://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.104>

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A. Do; MELO, D. C. De. Chemical analysis of Pinus oocarpa wood part I - Quantification of macromolecular components and volatile extractives. **Revista Árvore**, v. 29, n. 3, p. 461–470, 2005.
<http://doi.org/10.1590/S0100-67622005000300014>

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. de F. R.; MARCONCINI, J. M. **Procedimentos para análise lignocelulósica**. 1^a ed. Campina Grande-PB: Embrapa, 2010.

MULLEN, C. A. et al. Catalytic fast pyrolysis of white oak wood in a bubbling fluidized bed. **Energy & fuels**, v. 25, n. 11, p. 5444-5451, 2011.
<https://doi.org/10.1021/ef201286z>

MUTHUKKUMARAN, A.; ARAVAMUDAN, K. Combined Homogeneous Surface Diffusion Model – Design of experiments approach to optimize dye adsorption considering both equilibrium and kinetic aspects. **Journal of Environmental Management**, v. 204, p. 424–435, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.09.010>

NAEEM, H. et al. Uranium remediation using modified Vigna radiata waste biomass. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 123, n. February, p. 94–101, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.02.027>

NAZARI, L. et al. Co-conversion of waste activated sludge and sawdust through hydrothermal liquefaction: optimization of reaction parameters using response surface methodology. **Applied Energy**, v. 203, p. 1-10, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.06.009>

NÓBREGA, E. M. et al. The Impact of Hot Air Drying on the Physical-Chemical Characteristics, Bioactive Compounds and Antioxidant Activity of Acerola (*M alphigia emarginata*) Residue. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 39, n. 2, p. 131–141, 2015.
<http://doi.org/10.1111/jfpp.12213>

NOGUEIRA, G. D. R. et al. Food and Bioproducts Processing Analysis of a hybrid packed bed dryer assisted by infrared radiation for processing acerola (*Malpighia emarginata* D . C .) residue. **Food and Bioproducts Processing**, v. 114, p. 235–244, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.01.007>

OCAMPO-PÉREZ, R. et al. Kinetic study of tetracycline adsorption on sludge-derived adsorbents in aqueous phase. **Chemical Engineering Journal**, v. 213, p. 88–96, 2012.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.072>

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise Enzimática de Biomassa. **Química Nova**, v. 33, n.

7, p. 1549–1558, 2010.
<http://doi.org/10.1590/S0100-40422010000700023>

PARK, K. Y.; LEE, K.; KIM, D. Characterized hydrochar of algal biomass for producing solid fuel through hydrothermal carbonization. **Bioresource Technology**, v. 258, p. 119–124, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.003>

PARSHETTI, G. K. et al. Hydrothermal carbonization of sewage sludge for energy production with coal. **Fuel**, v. 111, p. 201–210, 2013.
<http://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.052>

PENG, W. et al. A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites. **Journal of Molecular Liquids**, v. 230, p. 496–504, 2017.
<http://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.064>

PETERSEN, M. Ø.; LARSEN, J.; THOMSEN, M. H. Optimization of hydrothermal pretreatment of wheat straw for production of bioethanol at low water consumption without addition of chemicals. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 5, p. 834–840, 2009.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.01.004>

PRADO, G. H. C.; RAO, Y.; DE KLERK, A. Nitrogen Removal from Oil: A Review. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 1, p. 14–36, 2017.
<http://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02779>

PROTÁSIO, T. de P. et al. Torrefação e carbonização de briquetes de resíduos do processamento dos grãos de café. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 11, p. 1252–1258, 2012.
<http://doi.org/10.1590/s1415-43662012001100015>

PULICHARLA, R., et al. Production of Renewable C5 Platform Chemicals and Potential Applications. **Platform Chemical Biorefinery**, p. 201-216, 2016.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802980-0.00011-0>

RAGAUSKAS, A. J. et al. Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery. **Science**, v. 344, n. 6185, p. 1246843–1246843, 2014.
<http://doi.org/10.1126/science.1246843>

RALPH, J.; LAPIERRE, C.; BOERJAN, W. Lignin structure and its engineering. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 56, p. 240–249, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.copbio.2019.02.019>

RAMADAN, L.; DUARTE, C. R.; BARROZO, M. A. S. A New Hybrid System for Reuse of Agro-industrial Wastes of Acerola: Dehydration and Fluid Dynamic Analysis. **Waste and Biomass Valorization**, v. 0, n. 0, p. 1–11, 2018.
<http://doi.org/10.1007/s12649-018-0247-4>

REGMI, P. et al. Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. **Journal of Environmental**

Management, v. 109, p. 61–69, 2012.

<http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.04.047>

REZA, M. T. et al. Reaction kinetics of hydrothermal carbonization of loblolly pine. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 161–169, 2013.

<http://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.028>

REZA, M. T. et al. Hydrothermal carbonization of loblolly pine: reaction chemistry and water balance. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 4, n. 4, p. 311–321, 2014.

<http://doi.org/10.1007/s13399-014-0115-9>

REZENDE, Y. R. R. S.; NOGUEIRA, J. P.; NARAIN, N. Comparison and optimization of conventional and ultrasound assisted extraction for bioactive compounds and antioxidant activity from agro-industrial acerola (*Malpighia emarginata* DC) residue. **LWT - Food Science and Technology**, v. 85, p. 158–169, 2017.

<http://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.07.020>

REZENDE, Y. R. R. S.; NOGUEIRA, J. P.; NARAIN, N. Microencapsulation of extracts of bioactive compounds obtained from acerola (*Malpighia emarginata* DC) pulp and residue by spray and freeze drying: Chemical, morphological and chemometric characterization. **Food Chemistry**, v. 254, n. November 2017, p. 281–291, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.02.026>

ROMÁN, S. et al. Hydrothermal Carbonization: Modeling, Final Properties Design and Applications: A Review. **Energies**, v. 11, n. 1, p. 216, 2018.

<http://www.doi.org/10.3390/en11010216>

RONIX, A. et al. Hydrothermal carbonization of coffee husk: Optimization of experimental parameters and adsorption of methylene blue dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 5, p. 4841–4849, 2017.

<http://doi.org/10.1016/j.jece.2017.08.035>

ROY, P.; DIAS, G. Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, n. April, p. 59–69, 2017.

<http://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.136>

RUYTER, H. P. Coalification model. **Fuel**, v. 61, n. 12, p. 1182–1187, 1982.

[https://doi.org/10.1016/0016-2361\(82\)90017-5](https://doi.org/10.1016/0016-2361(82)90017-5)

SABIO, E. et al. Conversion of tomato-peel waste into solid fuel by hydrothermal carbonization: Influence of the processing variables. **Waste Management**, v. 47, p. 122–132, 2016.

<http://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.04.016>

SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. **Carbon**, v. 47, n. 9, p. 2281–2289, 2009.

<http://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.04.026>

SHARIFPOUR, E. et al. Isotherms and kinetic study of ultrasound-assisted adsorption of malachite green and Pb²⁺ ions from aqueous samples by copper sulfide nanorods loaded on

activated carbon: Experimental design optimization. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 40, p. 373-382, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.07.030>

SIGMUND, G. et al. Biochar total surface area and total pore volume determined by N 2 and CO 2 physisorption are strongly influenced by degassing temperature. **Science of The Total Environment**, v. 580, p. 770–775, 2017.

<http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.023>

SILVA, A. G. et al. Estudo do processo de torrefação de resíduos de biomassas para fins energéticos. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais (Online)**, n. 45, p. 86–99, 2017 a.
<http://doi.org/10.5327/z2176-947820170230>

SILVA, N. C. et al. Impact of freeze-drying on bioactive compounds of yellow passion fruit residues. **Journal of Food Process Engineering**, v. 40, n. 4, p. e12514, 2017. b.

<http://doi.org/10.1111/jfpe.12514>

SILVA, P. B.; DUARTE, C. R.; BARROZO, M. A. S. Dehydration of acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) residue in a new designed rotary dryer: Effect of process variables on main bioactive compounds. **Food and Bioproducts Processing**, v. 98, p. 62–70, 2016.

<http://doi.org/10.1016/j.fbp.2015.12.008>

SILVA, R. V. T. O.; LIMA, V. N. De; MESSIAS, A. S. Uso de biomassa residual como alternativa para a produção de carvão ativado. In: (Galoá, Ed.)**Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química 2015**, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2015.

<http://doi.org/10.5151/chemeng-cobeq2014-1482-19073-160916>

SIMS, R.; HARMER, S.; QUINTON, J. The Role of Physisorption and Chemisorption in the Oscillatory Adsorption of Organosilanes on Aluminium Oxide. **Polymers**, v. 11, n. 3, p. 410, 2019.

<https://doi.org/10.3390/polym11030410>

SMITH, A. M.; SINGH, S.; ROSS, A. B. Fate of inorganic material during hydrothermal carbonisation of biomass: Influence of feedstock on combustion behaviour of hydrochar. **Fuel**, v. 169, p. 135-145, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.12.006>

SONG, Z. et al. Synthesis and characterization of a novel MnOx-loaded biochar and its adsorption properties for Cu²⁺ in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 242, p. 36–42, 2014.

<http://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.061>

SOUZA, W. D. M. et al. Heavy metals uptake on *Malpighia emarginata* D.C. seed fiber microparticles: Physicochemical characterization, modeling and application in landfill leachate. **Waste Management**, v. 78, p. 356–365, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.06.004>

SUN, K. et al. Characterization of potassium hydroxide (KOH) modified hydrochars from different feedstocks for enhanced removal of heavy metals from water. **Environmental**

Science and Pollution Research, v. 22, n. 21, p. 16640–16651, 2015.
<http://doi.org/10.1007/s11356-015-4849-0>

TAHIR, S. S.; RAUF, N. Thermodynamic studies of Ni(II) adsorption onto bentonite from aqueous solution. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 35, n. 12, p. 2003–2009, 2003.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(03\)00153-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(03)00153-8)

TAN, X-F. et al. Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: multiple applications in environmental protection and energy storage. **Bioresource technology**, v. 227, p. 359-372, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.083>

TEIXEIRA, M. et al. Rubus sellowii Cham. & Schlitdl. (Rosaceae) fruit nutritional potential characterization. **Brazilian Journal of Biology**, v. 79, n. 3, p. 510–515, 2018.
<https://org/10.1590/1519-6984.186435>

TIMKO, Michael T. et al. Spectroscopic tracking of mechanochemical reactivity and modification of a hydrothermal char. **RSC advances**, v. 6, n. 15, p. 12021-12031, 2016.
<https://doi.org/10.1039/C5RA24561C>

TITIRICI, M.-M. et al. Sustainable carbon materials. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 1, p. 250–290, 2015.
<http://doi.org/10.1039/C4CS00232F>

TOOR, S. S.; ROSENDAHL, L.; RUDOLF, A. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. **Energy**, v. 36, n. 5, p. 2328–2342, 2011.
<http://doi.org/10.1016/j.energy.2011.03.013>

TUMBAS ŠAPONJAC, V. et al. Anthocyanin profiles and biological properties of caneberry (Rubus spp.) press residues. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 94, n. 12, p. 2393–2400, 2014.
<http://doi.org/10.1002/jsfa.6564>

VANGDAL, E. et al. Effects of the drying technique on the retention of phytochemicals in conventional and organic plums (Prunus domestica L.). **LWT - Food Science and Technology**, v. 85, p. 506–509, 2017.
<http://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.01.075>

VARMA, A. K.; MONDAL, P. Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 704–717, 2017.
<http://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.11.039>

VYAS, A. P.; SUBRAHMANYAM, N.; PATEL, P. A. Production of biodiesel through transesterification of Jatropha oil using KNO₃/Al₂O₃ solid catalyst. **Fuel**, v. 88, n. 4, p. 625–628, 2009.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.10.033>

WANG, Q. et al. Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores. **Carbon**, v.

39, n. 14, p. 2211–2214, 2001.

[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00040-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00040-9)

WANG, S. et al. The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, n. 2, p. 440–446, 2005.

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.10.050>

WANG, S. et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 62, p. 33–86, 2017a.

<http://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>

WANG, T. et al. Acetic Acid and Sodium Hydroxide-Aided Hydrothermal Carbonization of Woody Biomass for Enhanced Pelletization and Fuel Properties. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 11, p. 12200–12208, 2017b.

<http://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01881>

WEN, X. et al. Numerical investigation of the effects of volatile matter composition and chemical reaction mechanism on pulverized coal combustion characteristics. **Fuel**, v. 210, p. 695–704, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.115>

WENG, C.-H.; LIN, Y.-T.; TZENG, T.-W. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 1, p. 417–424, 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.080>

WHETTEN, R.; SEDEROFF, R. Lignin Biosynthesis. **The Plant Cell**, v. 7, n. 7, p. 1001–1013, 2007.

<http://www.doi.org/10.2307/3870053>

WIKBERG, H. et al. Structural and Morphological Changes in Kraft Lignin during Hydrothermal Carbonization. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 3, n. 11, p. 2737–2745, 2015.

<http://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00925>

WU, M.R.; SCHOTT, D.L.; LODEWIJKS, G. Physical properties of solid biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 2093–2105, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.020>

WU, Z.; PITTMAN JR, C. U.; GARDNER, S. D. Nitric acid oxidation of carbon fibers and the effects of subsequent treatment in refluxing aqueous NaOH. **Carbon**, v. 33, n. 5, p. 597–605, 1995.

[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00145-4](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00145-4)

XIAO, K. et al. Correlations between hydrochar properties and chemical constitution of orange peel waste during hydrothermal carbonization. **Bioresource Technology**, v. 265, n. June, p. 432–436, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.06.014>

YAN, W. et al. Mass and Energy Balances of Wet Torrefaction of Lignocellulosic Biomass. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 9, p. 4738–4742, 2010.
<https://doi.org/10.1021/ef901273n>

YANG, S. et al. Impact of environmental conditions on the sorption behavior of Pb(II) in Na-bentonite suspensions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 183, n. 1–3, p. 632–640, 2010.
<http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.072>

YENISOY-KARAKAŞ, S. et al. Physical and chemical characteristics of polymer-based spherical activated carbon and its ability to adsorb organics. **Carbon**, v. 42, n. 3, p. 477–484, 2004.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.11.019>

YIN, S.; MEHROTRA, A. K.; TAN, Z. Alkaline hydrothermal conversion of cellulose to bio-oil: Influence of alkalinity on reaction pathway change. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 11, p. 6605–6610, 2011.
<http://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.03.069>

YU, Y.; LOU, X.; WU, H. Some Recent Advances in Hydrolysis of Biomass in Hot-Compressed Water and Its Comparisons with Other Hydrolysis Methods. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 1, p. 46–60, 2008.
<https://doi.org/10.1021/ef700292p>

ZEB, H.; RIAZ, A.; KIM, J.. Understanding the effect of biomass-to-solvent ratio on macroalgae (*Saccharina japonica*) liquefaction in supercritical ethanol. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 120, p. 65-74, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.10.013>

ZHANG, X.; ZHANG, L.; LI, A. Eucalyptus sawdust derived biochar generated by combining the hydrothermal carbonization and low concentration KOH modification for hexavalent chromium removal. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 989–998, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.11.079>

ZHAO, X.; MA, X.; ZHENG, P. The preparation of carboxylic-functional carbon-based nanofibers for the removal of cationic pollutants. **Chemosphere**, v. 202, p. 298–305, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.131>

ZHOU, N. et al. Biochars with excellent Pb(II) adsorption property produced from fresh and dehydrated banana peels via hydrothermal carbonization. **Bioresource Technology**, v. 232, p. 204–210, 2017.
<http://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.074>

ZHU, X. et al. A novel porous carbon derived from hydrothermal carbon for efficient adsorption of tetracycline. **Carbon**, v. 77, p. 627–636, 2014.
<http://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.067>

ZHU, Zhe et al. Optimizing the conditions for hydrothermal liquefaction of barley straw for bio-crude oil production using response surface methodology. *Science of the Total Environment*, v. 630, p. 560-569, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.194>

APÊNDICE A

Curva de Calibração para o Espectrofotômetro

O comprimento de onda utilizado nas leituras das absorbâncias de soluções de azul de metileno foi determinado através de varreduras utilizando um espectrofotômetro UV-Vis. Neste método, a absorbância de uma solução de 5,0 mg/L de azul de metileno foi medida a diferentes comprimentos de onda. Os resultados obtidos são apresentados na Fig. A.1.

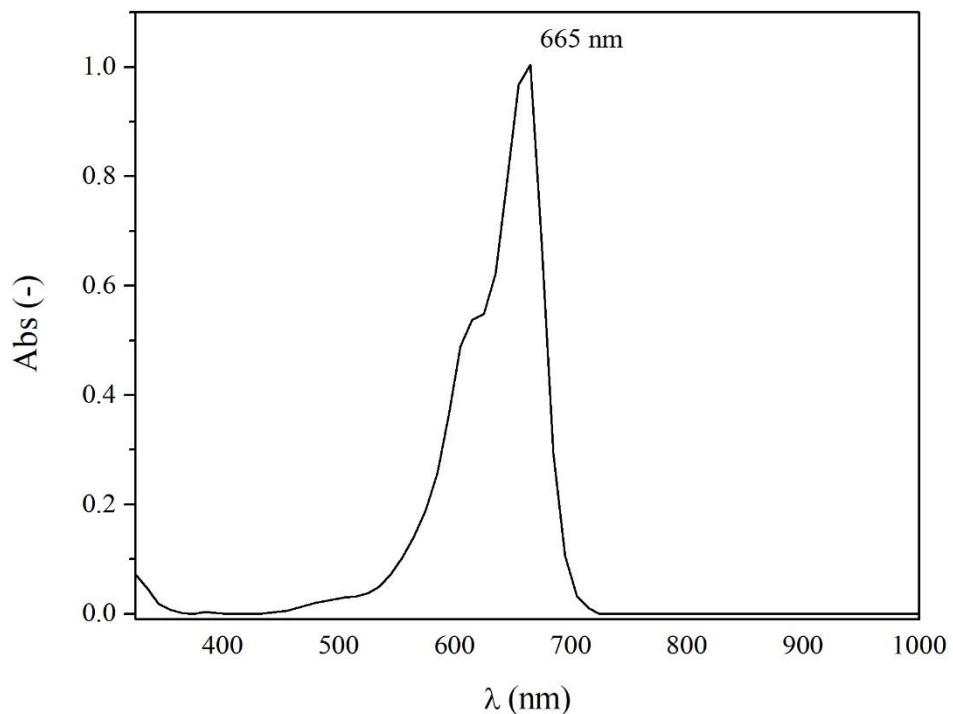


Figura A.1 – Absorbância do azul de metileno em diferentes comprimentos de onda.

Observa-se, na Fig. A.1, que a maior absorbância obtida para esta solução foi de, aproximadamente, 1,000 e no comprimento de onda de 665 nm. Este valor é próximo ou igual aos relatados por outros pesquisadores (ALATALO et al., 2016; ISLAM et al., 2017).

A curva de calibração foi determinada através da leitura da absorbância, no comprimento de onda determinado na varredura (665 nm) de soluções de azul de metileno com concentrações conhecidas. Os valores de absorbância de cada concentração estão dispostos na Tabela A.1.

Tabela A.1 – Absorbância do azul de metileno a diferentes concentrações.

C (mg/L)	Abs (-)								
0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
0,03	0,004	0,28	0,048	1,13	0,205	2,80	0,480	4,97	0,927
0,03	0,004	0,30	0,039	1,40	0,206	2,80	0,478	4,97	0,927
0,10	0,020	0,30	0,058	1,98	0,442	2,99	0,618	5,00	0,842
0,10	0,020	0,30	0,061	2,00	0,471	2,99	0,611	5,00	0,880
0,20	0,053	0,30	0,061	2,00	0,471	2,99	0,592	5,05	0,856
0,20	0,050	0,30	0,051	2,00	0,471	3,00	0,518	5,05	0,878
0,20	0,050	0,30	0,06	2,00	0,395	3,00	0,530	5,05	1,173
0,20	0,050	0,30	0,043	2,00	0,366	3,01	0,650	5,05	1,182
0,20	0,034	0,30	0,052	2,00	0,373	3,01	0,570	5,10	0,923
0,20	0,030	0,30	0,048	2,00	0,385	3,01	0,540	5,10	0,945
0,20	0,055	0,30	0,061	2,00	0,383	3,02	0,638	5,98	1,104
0,20	0,039	1,01	0,183	2,00	0,315	3,6	0,697	5,98	1,073
0,20	0,049	1,01	0,250	2,00	0,311	3,96	0,927	5,98	1,094
0,25	0,053	1,01	0,254	2,02	0,322	4,00	0,939	6,00	1,102
0,25	0,053	1,02	0,170	2,02	0,327	4,00	0,939	6,00	1,106
0,28	0,049	1,02	0,172	2,02	0,487	4,00	0,939	6,02	1,046
0,36	0,061	1,12	0,212	2,02	0,489	4,00	0,779	6,02	1,133
0,56	0,080	1,12	0,213	2,04	0,362	4,00	0,744	6,02	1,090
1,00	0,176	1,12	0,274	2,04	0,385	4,00	0,705	6,04	1,134
1,00	0,182	1,12	0,267	2,49	0,442	4,00	0,742		
1,01	0,200	1,13	0,213	2,49	0,442	4,00	0,729		

Com os dados da Tabela A.1, foi construída a curva de calibração para o azul de metileno. O coeficiente de determinação para o ajuste linear foi de 0,98. O ajuste linear é apresentado na Eq. A.1. Os dados experimentais, assim como a curva de calibração são apresentadas na Fig. A.2.

$$Abs = 0,1937 \cdot C(mg/L) - 0,0031 \quad (\text{A.1})$$

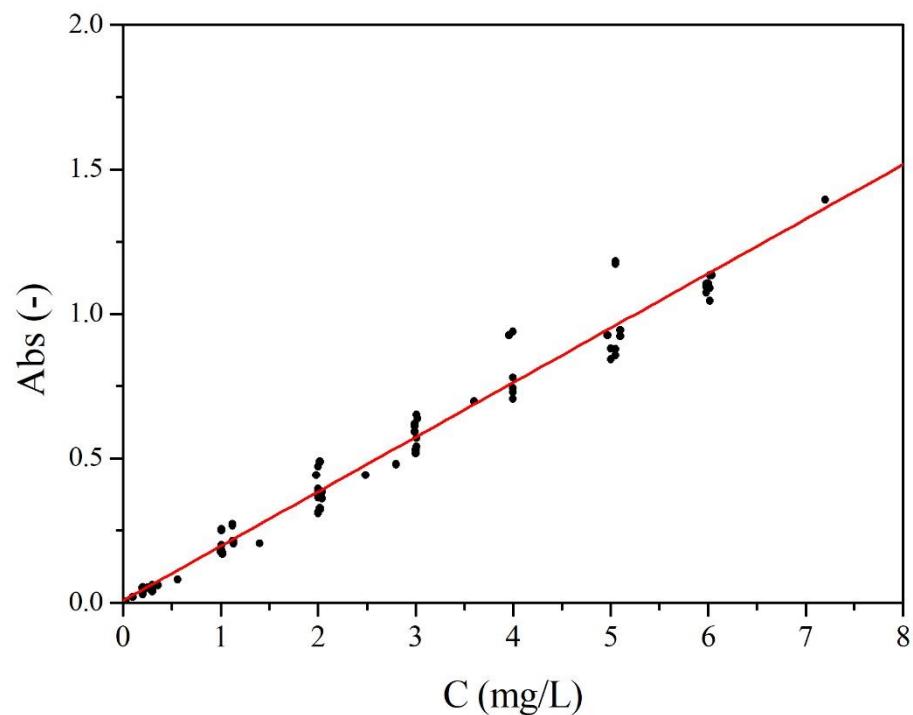


Figura A.2 – Curva de calibração para o azul de metileno em 665 nm

APÊNDICE B**Resultados da por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS)****Experimento 17**

Composto	Concentração
Butanal, 3-methyl-	0,62
Acetic acid	10,49
2,3-Pentanedione	2,25
2-Propanone, 1-hydroxy-	10,12
2-Butanone, 3-hydroxy-	5,11
1-Hydroxy-2-butanone	2,63
3(2H)-Furanone, dihydro-2-methyl-	3,17
Oxirane, (propoxymethyl)-	1,5
Furfural	9,25
Pyrazine, trimethyl-	2,1
Pyridine, 5-ethyl-2-methyl-	0,65
Butyrolactone	0,97
Pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl-	1,26
3-Methylpyridazine	0,79
Decane, 3,7-dimethyl-	1,47
Sulfurous acid, hexyl octyl ester	0,68
Octane, 4-methyl-	0,73
Phenol, 2,6-dimethoxy-	0,95
3-Eicosene, (E)-	0,62
Phenol, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-	0,55
Hexadecane	1,98
Undecane	0,57
1-Docosene	0,62
Hexadecane	0,8
2-Bromopropionic acid, pentadecyl ester	0,61
Oxalic acid, 6-ethyloct-3-yl heptyl ester	0,6
2-Bromotetradecane	0,8
2-Hexyl-1-octanol	0,88
Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-	1,59
Isoamyl laurate	1,79
Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-	3,12
Hexadecanoic acid, 2-(acetyloxy)-1-[(acetyloxy)methyl]ethyl ester	5,59

Experimento 18

Composto	Concentração
Butanal, 3-methyl-	3,22
Acetic acid	4,95
2-Propanone, 1-hydroxy-	1,09
2-Butanone, 3-hydroxy-	3,15
Oxirane, (propoxymethyl)-	0,98
2-Cyclopenten-1-one	1,61
Piperidine, 1-methyl-	1,08
2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	2,84
Vinyl butyrate	0,54
Pyrazine, 2-ethyl-3-methyl-	0,64
Pyridine, 5-ethyl-2-methyl-	0,69
2H-Pyran-2-one, 5,6-dihydro-3,5,5-trimethyl-	0,87
3H-Pyrazol-3-one, 1,2-dihydro-5-methyl-	1,45
Butyrolactone	3,86
Pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl-	1,26
2(3H)-Furanone, dihydro-5-methyl-	0,98
Benzenamine, N-(1-methylethyl)-	1,4
1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	5,95
3-Pentenoic acid, 4-methyl-	1,97
2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	1,26
Phenol	1,07
2,3,5-Trimethyl-6-ethylpyrazine	0,9
Phenol, 2-methoxy-	6,91
2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	2,09
Cyclobutane, 1,2,3,4-tetramethyl-	0,56
1,4-Dioxaspiro[2.4]heptan-5-one, 6-methyl-	1,69
2,5-Pyrrolidinedione, 1-methyl-	0,81
1,4-Dioxaspiro[2.4]heptan-5-one, 6-methyl-	0,67
Furan, 2,3-dihydro-2,5-dimethyl-	0,8
Nonane, 5-butyl-	0,74
Phenol, 2,6-dimethoxy-	11,84
1-Docosene	0,66
Phenol, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-	0,62
Hexadecane	0,91
2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	1,65
Eicosane	0,62
3,6-Diisopropylpiperazin-2,5-dione	0,85
Nonacosane	0,55
9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester	0,62
Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-	4,26
Isoamyl laurate	2,06
2,5-Piperazinedione, 3,6-bis(2-methylpropyl)-	2,33
Hexadecanoic acid, 2-(acetyloxy)-1-[(acetyloxy)methyl]ethyl ester	4,63

Experimento 19

Composto	Concentração
Butanal, 3-methyl-	1,87
Butanal, 2-methyl-	0,73
Acetic acid	10,09
Butanoic acid, methyl ester	1,54
2,3-Pentanedione	1,19
2-Propanone, 1-hydroxy-	6,79
2-Butanone, 3-hydroxy-	3,89
1-Hydroxy-2-butanone	0,72
3(2H)-Furanone, dihydro-2-methyl-	0,75
Furfural	46,01
2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	8,22
Hexadecane	2,07
Nonane, 5-butyl-	0,53
Dodecane, 2,6,11-trimethyl-	0,39
2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-	3,87
Phenol, 2,6-dimethoxy-	3,24
Tridecane, 1-iodo-	0,87
9-Octadecene, (E)-	0,38
Tetradecane	0,38
Eicosanoic acid, methyl ester	0,46
1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	0,44
Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-	1,65

Experimento 20

Composto	Concentração
Butanal,3-methyl-	3,51
Butanal,2-methyl-	1,47
Ethane,1,1-diethoxy-	0,62
Acetic acid	11,17
2,3-Pentanedione	1,67
2-Propanone, 1-hydroxy-	3,59
2-Butanone, 3-hydroxy-	7,2
Oxirane, (propoxymethyl)-	1,68
Propanoic acid, 2-hydroxy-, 2-methylpropyl ester	0,75
Furfural	7,88
2-Piperidinimine	0,6
Piperidine, 1-methyl-	0,64
2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	0,77
Vinyl butyrate	0,99
Benzen-d5-amine	0,69
Butyrolactone	3,85
2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	1,03
1-Heptanol, 2-propyl-	1,14
Phenol	1,24
Phenol, 2-methoxy-	4,96
Cyclobutane, 1,2,3,4-tetramethyl-	0,7
1,4-Dioxaspiro[2.4]heptan-5-one, 6-methyl-	1,43
2,5-Pyrrolidinedione, 1-methyl-	1,5
Aziridine, 2-isopropyl-1,3-dimethyl-, trans-	0,92
2,5-Pyrrolidinedione, 1-ethyl-	1,65
Nonane, 5-butyl-	0,77
N-[2-Hydroxyethyl]succinimide	0,91
Hexadecane	0,58
Phenol, 2,6-dimethoxy-	5,89
Dodecane, 2,6,11-trimethyl-	0,92
1-Tetradecene	2,68
Hexadecane	1,74
3-Eicosene, (E)-	0,75
Eicosane	1,31
-2 Bromopropionic acid, pentadecyl ester	0,87
Cyclopropaneoctanoic acid, 2-hexyl-, methyl ester	0,64
9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester	1,37
7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	1,58
4-Hexen-1-ol, 2-ethenyl-2,5-dimethyl-	3,09

Experimento 21

Composto	Concentração
Butanal, 3-methyl-	1,03
Acetic acid	1,67
1,3-Diazabicyclo[3.1.0]hexane	2,98
Acetyl	0,93
2-Propanone, 1-hydroxy-	1,99
2-Butanone, 3-hydroxy-	3,97
Furfural	10,97
Butyrolactone	1,42
Phenol,	1,74
Nonane,	0,81
1-Tetradecanol	0,86
Nonane,	1,42
2-Bromononane	0,8
Hexadecane	0,95
Dodecane,	1,73
1-Heptacosanol	0,92
1,2-Benzene dicarboxylic	1,18
4-Oxo-, beta,-isodamascol	1,32
3,6-Diisopropylpiperazin-2,5-dione	1,12
Hexadecane	1,39
Heptane,	0,8
Hexadecane,	1,35
Decane,	2,43
Triacontane,	1,39
Octadecane,	1,1
Heptacosane	1,7
1,2-Butanediol,	2,22
5,8-Tridecadione	2,5
Triacontane,	1,18
7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	3,47
5-Ethoxy-cyclooctene	1,46
12-Methyl-E,E-2,13-octadecadien-1-ol	4,89
Dodecane,	1,41
Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione,	4,87
Oxirane,	0,86
1,2-Cyclooctanediol,	1
2-(1,5-Dimethyl-hexyl)-cyclobutanone	0,99
Tetrapentacontane,	2,29
Eicosanoic	0,81

Experimento 22

Composto	Concentração
Butanal, 3-methyl-	1,33
Butanal, 2-methyl-	0,53
Acetic acid	9,86
2,3-Pentanedione	1,56
2-Propanone, 1-hydroxy-	2,34
2-Butanone, 3-hydroxy-	6,57
3(2H)-Furanone, dihydro-2-methyl-	1,11
Acetic acid, ethoxy-, 1-methylethyl ester	1,73
Oxirane, (methoxymethyl)-	0,57
Furfural	27,61
Vinyl butyrate	0,68
2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	0,73
Butyrolactone	3,58
1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	0,67
3-Pentenoic acid, 4-methyl-	1,43
Phenol	0,69
Phenol, 2-methoxy-	2,38
1,4-Dioxaspiro[2.4]heptan-5-one, 6-methyl-	1,12
2,5-Pyrrolidinedione, 1-methyl-	2,32
Aziridine, 2-isopropyl-1,3-dimethyl-, trans-	0,66
2,5-Pyrrolidinedione, 1-ethyl-	1,27
Hexadecane	0,77
Nonane, 5-butyl-	0,51
N-[2-Hydroxyethyl]succinimide	0,75
Triacetin	0,6
Phenol, 2,6-dimethoxy-	2,7
Tetradecane	0,62
N-[2-Hydroxyethyl]succinimide	1,59
Hexadecane	1,51
Nonadecane	0,54
Dichloroacetic acid, tetradecyl ester	0,48
Hexadecane	0,44
Eicosane	1,12
Heptacosanoic acid, methyl ester	0,52
Nonane, 3-methyl-5-propyl-	0,59
5,10-Diethoxy-2,3,7,8-tetrahydro-1H,6H-dipyrrolo[1,2-a;1',2'-d]pyrazine	1,25
Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-	1,88

Experimento 23

Composto	Concentração
1-Butanol, 3-methyl-	4,74
2-Butanone, 3-hydroxy-	4,17
Furfural	11,12
4-Vinyl-4, 5-dihydro-3H-pyrazole	7,6
3(2H)-Pyridazinone, 6-methyl-	4,85
Butyrolactone	3,42
2-Cyclopentanedione	6,89
Phenol, 2-methoxy-	10,63
Pyrrolidine, 1-acetyl-	5,92
Phenol	5,75
2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	3,44
Nonadecanoic acid	9,57
Methacrolein	3,47

Experimento 24

Composto	Concentração
Butanal, 3-methyl-	0,83
Butanal, 2-methyl-	0,32
Ethane, 1,1-diethoxy-	0,32
Acetic acid	33,88
2-Propanone, 1-hydroxy-	4,12
2-Butanone, 3-hydroxy-	5,76
1-Hydroxy-2-butanone	1,97
Acetic acid, ethoxy-, 1-methylethyl ester	1,62
Propanoic acid, 2-hydroxy-, 2-methylpropyl ester	0,67
2-Cyclopenten-1-one	0,71
Furfural	0,35
2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	0,32
Butyrolactone	0,58
1-Hexene, 1-butoxy-2-ethyl-	0,56
1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	2,32
3-Pentenoic acid, 4-methyl-	0,48
Hexanal, 4-methyl-	0,56
2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	2
Phenol	0,85
Phenol, 2-methoxy-	5,27
2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	2,06
1-Tridecene	0,66
2-Hexenal, 2-ethyl-	0,4
Dodecane	0,55
Nonane, 5-butyl-	0,35
Dodecane, 2,6,11-trimethyl-	0,32
Phenol, 2,6-dimethoxy-	9,18
Dodecanoic acid, methyl ester	3,06
3-Octadecene, (E)-	0,49
Hexadecane	0,91
Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-	0,32
Methyl tetradecanoate	0,83
2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	0,99
Nonane, 5-butyl-	0,28
Pentadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester	0,92
Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-	0,4
9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	1,22
Undecane, 3,8-dimethyl-	0,24
Octadecanoic acid, methyl ester	0,37
10-Methylnonadecane	0,38
Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-	1,09
5,10-Diethoxy-2,3,7,8-tetrahydro-1H,6H-dipyrrolo[1,2-a;1',2'-d]pyrazine	1

2,5-Piperazinedione, 3,6-bis(2-methylpropyl)-	0,52
Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-	2,59

Experimento 25

Composto	Concentração
Butanal, 3-methyl-	1,36
Butanal, 2-methyl-	0,54
Acetic acid	12,53
2,3-Pentanedione	0,55
2-Propanone, 1-hydroxy-	4,44
2-Butanone, 3-hydroxy-	4,59
Cyclopentanone	0,19
1-Hydroxy-2-butanone	1,06
3(2H)-Furanone, dihydro-2-methyl-	0,46
Propane, 1-ethoxy-	1,09
2-Heptanol	0,61
Furfural	35,87
2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	0,26
2,5-Hexanedione	0,35
2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	4,16
2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	0,57
Butyrolactone	1
1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	2,37
2(5H)-Furanone, 3-methyl-	0,49
2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	0,47
2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	0,25
Phenol	1,05
Phenol, 2-methoxy-	1,76
Nonane, 5-butyl-	0,28
Hexadecane	0,57
Triacetin	0,25
2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-	0,86
Phenol, 2,6-dimethoxy-	2,57
Heptadecane	0,53
2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	1
Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy-	0,42
3,6-Diisopropylpiperazin-2,5-dione	0,43
dl-Alanyl-l-leucine	0,63
Decane, 1-iodo-	0,16
Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-	3,03
5,10-Diethoxy-2,3,7,8-tetrahydro-1H,6H-dipyrrolo[1,2-a;1',2'-d]pyrazine	1,18
2,5-Piperazinedione, 3,6-bis(2-methylpropyl)-	2
Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-	2,37

Experimento 26

Composto	Concentração
Butanal, 3-methyl-	2,24
Butanal, 2-methyl-	0,99
Acetic acid	8,23
2,3-Pentanedione	0,87
2-Propanone, 1-hydroxy-	3,49
2-Butanone, 3-hydroxy-	6,07
Propane, 1-ethoxy-	1,64
Propanoic acid, 2-hydroxy-, 2-methylpropyl ester	0,64
Furfural	26,35
1-Hexene, 4,5-dimethyl-	0,96
2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	2,38
2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	0,94
Butyrolactone	2,62
2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	2,94
3-Pentenoic acid, 4-methyl-	1,46
2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	0,82
Phenol	1,12
Phenol, 2-methoxy-	4,4
2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	1,04
1,4-Dioxaspiro[2.4]heptan-5-one, 6-methyl-	0,99
2,5-Pyrrolidinedione, 1-methyl-	1,04
1,4-Dioxaspiro[2.4]heptan-5-one, 6-methyl-	0,41
2,5-Pyrrolidinedione, 1-ethyl-	0,72
Nonane, 5-(2-methylpropyl)-	0,68
N-[2-Hydroxyethyl]succinimide	0,59
Dodecane, 2,6,11-trimethyl-	0,53
Triacetin	0,33
Phenol, 2,6-dimethoxy-	5,4
Sulfurous acid, hexyl octyl ester	0,33
N-[2-Hydroxyethyl]succinimide	0,59
1-Docosene	0,65
Phenol, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-	0,34
Hexadecane	1,35
Nonadecane	0,79
1-Iodo-2-methylundecane	0,48
1-Docosene	0,47
2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	1,7
Heptadecane	0,51
Eicosane	0,76
-2 Bromopropionic acid, pentadecyl	0,48
1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	0,59
Decanamide, N-(2-hydroxyethyl)-	0,53
Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-	0,71

5,10-Diethoxy-2,3,7,8-tetrahydro-1H,6H-dipyrrolo[1,2-a;1,2-d-pyrazine	0,84
<u>Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-</u>	<u>1,99</u>