



VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA CAFEEIRA: PIRÓLISE
LENTA E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS BIO-ÓLEOS VIA
ESPECTROMETRIA DE MASSAS DE ALTA RESOLUÇÃO

Lucas Rodrigues Cunha Teixeira

Projeto de Final de Curso

Orientadoras

Prof. Débora de Almeida Azevedo, D.Sc.

Raquel Vieira Santana da Silva, D.Sc.

Agosto de 2022

**VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA CAFEEIRA:
PIRÓLISE LENTA E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS BIO-ÓLEOS
VIA ESPECTROMETRIA DE MASSAS DE ALTA RESOLUÇÃO**

Lucas Rodrigues Cunha Teixeira

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado por:

Gleicielle Tozzi Wurzler, D. Sc.

Carlos André Vaz Júnior, D. Sc.

Orientado por:

Débora de Almeida Azevedo, D. Sc.

Raquel Vieira Santana da Silva, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Agosto de 2022

Teixeira, Lucas Rodrigues Cunha.

Valorização de resíduos da indústria cafeeira: pirólise lenta e caracterização química dos bio-óleos via espectrometria de massas de alta resolução/Lucas Rodrigues Cunha Teixeira – Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2022.

ix, 44 p.: il.

(Projeto de Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2022.

Orientadoras: Débora de Almeida Azevedo e Raquel Vieira Santana da Silva.

1. Pirólise. 2. Espectrometria de massas. 3. Café. 4. Projeto de Final de Curso (Graduação – UFRJ/EQ) 5. Débora de Almeida Azevedo e Raquel Vieira Santana da Silva. I. Valorização de resíduos da indústria cafeeira: pirólise lenta e caracterização química dos bio-óleos via espectrometria de massas de alta resolução.

“Einmal ist keinmal: uma vez não conta, uma vez é nunca.”

- Milan Kundera.

Ao vô Amilton e à vô Eunice, que assistirão de outro plano.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me capacitar e me permitir concluir essa etapa.

Agradeço à minha família, sempre amorosa e compreensiva, com quem deixei de estar em diversos finais de semana para atingir esse objetivo. Em especial, aos meus pais Hionar e Adilson, por todo carinho, apoio e cumplicidade, e por sempre acreditarem na minha capacidade.

Agradeço aos meus amigos, que considero minha família, com quem compartilhei todas as emoções dos 18 aos 23. Por todas as conversas, rolês, amadurecimentos e desabafos que tornaram o diploma um objetivo mais fácil de se alcançar. Em especial, à Ana Maria, que me deu suporte durante os momentos de ansiedade e insegurança.

Agradeço às minhas orientadoras Débora Azevedo e Raquel Vieira por todo ensino e direcionamento durante o trabalho. Agradeço à Priscila Schroeder, minha companheira de experimentos e que me ensinou muito. Agradeço à toda equipe do LADETEC pelo suporte. Por fim, agradeço à FAPERJ e ao CNPQ pelos investimentos para tornar esse projeto possível.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA CAFEEIRA: PIRÓLISE LENTA E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS BIO-ÓLEOS VIA ESPECTROMETRIA DE MASSAS DE ALTA RESOLUÇÃO

Lucas Rodrigues Cunha Teixeira

Agosto, 2022

Orientadoras: Profa. Débora de Almeida Azevedo, D. Sc.
Raquel Vieira Santana da Silva, D. Sc.

O Brasil é o maior exportador e produtor mundial de café e o ministério da agricultura projeta que a produção tende a aumentar, e conseqüentemente a geração de resíduos. Neste contexto, o trabalho tem como objetivo investigar a obtenção de produtos de maior valor agregado pelo uso de processo de pirólise de resíduos da indústria cafeeira, palha de café e borra de café. Também visa realizar a caracterização química molecular e individual dos bio-óleos produzidos por espectrometria de massas de alta resolução do tipo Orbitrap. As duas biomassas foram submetidas ao processo de pirólise lenta. Os experimentos foram conduzidos até as temperaturas máximas de 300 e 400°C, sendo essa a única variável modificada. Os bio-óleos foram analisados por espectrometria de massas de alta resolução com ionização por *electrospray* nos modos positivo e negativo no sistema *Orbitrap QExactive Plus*, para investigação dos compostos polares e não volatilizáveis. Os rendimentos dos bio-óleos foram de $21,5 \pm 0,8$ % m/m e $6,4 \pm 1,1$ % m/m para a pirólise da borra e da palha de café, respectivamente. Na investigação dos íons detectados nos dois modos de ionização foram propostas as mesmas classes heteroatômicas com variações da abundância relativa, com os compostos nitrogenados e oxigenados sendo a maioria das substâncias na composição dos bio-óleos. No modo negativo, as classes atribuídas foram O₂, O₃, N₄, O₃S e N₂O₆, que somaram em média 94% dos picos dos íons totais. A classe de ácidos carboxílicos foi a principal função proposta para o modo negativo, totalizando 88% e 80% dos íons detectados para os bio-óleos da borra e da palha de café, respectivamente. Compostos sulfurados também foram atribuídos no modo negativo para ambos os bio-óleos, com abundância relativa de 5% em média. No modo positivo, as cinco classes mais abundantes (N₂, NO, N, N₂O e N₃) somaram em média 50% dos íons totais detectados, e pirróis, piridinas e imidazóis foram as funções atribuídas mais abundantes, correspondendo a 36% em média do total de íons detectados. A temperatura influenciou na composição do produto final. Nos bio-óleos submetidos à temperatura de 400 °C foi notada uma redução da abundância relativa de compostos das classes N₂O, NO, O₂ e O₃. Por outro lado, houve um aumento na presença das classes O₃S e N₃. O uso de diferentes temperaturas e biomassas resultou em bio-óleos com quantidade de nitrogenados e oxigenados próximas, diferenciando-se apenas na proporção entre as classes presentes. Sendo assim, a pirólise lenta demonstrou ser uma boa opção de aproveitamento para a borra e a palha de café, sendo que a temperatura de 300°C se mostrou uma melhor opção energética, e a caracterização química dos bio-óleos revelou que são constituídos por uma ampla variedade de funções químicas, representando potencial para aplicação em diversas áreas da indústria química.

ÍNDICE

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	8
3	MATERIAL E MÉTODOS	9
3.1	Material	9
3.2	Processo de pirólise	9
3.3	Caracterização química	11
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	12
4.1	Processo de pirólise	12
4.2	Caracterização química por ESI(±) Orbitrap HRMS	14
4.2.1	Modo positivo	15
4.2.2	Modo negativo	27
5	CONCLUSÕES	39
6	REFERÊNCIAS	40

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Resíduos gerados a partir do café. (Dúran et al., 2017).....	2
Figura 2 – Mecanismos propostos de formação de bio-óleo durante pirólise lenta de torta de semente de mamona (Silva, 2014).	3
Figura 3 – Esquema do sistema de pirólise em batelada. (Figueiredo et al., 2009).....	4
Figura 4 - Fonte de ionização do tipo Eletrospray (ESI). Processo de formação do aerossol e dos íons gasosos através da explosão Coulômbica. (Adaptado de Lanças (2009) por Nunes (2018)).....	6
Figura 5 - Ilustração do arranjo interno do espectrômetro de massas modelo Q-Exactive Plus. Adaptado do manual de operação do equipamento - ThermoFischer Scientific. (Pontes, 2019).	7
Figura 6 – Foto ilustrativa do sistema do reator de pirólise utilizado no estudo.	9
Figura 7 – Foto ilustrativa do sistema do reator de pirólise utilizado no estudo. Detalhes da montagem do condensador e funil de separação.....	10
Figura 8 – Gráfico de rendimento em massa (%m/m) dos bio-óleos de pirólise da borra de café (BC) e da palha de café (PC) obtidos a 300 e 400 °C.	13
Figura 9 - Espectro de massas obtido por ESI (+) Orbitrap HRMS dos compostos orgânicos presentes nas amostras BOBC300 (A) e BOBC400 (B). As estruturas foram propostas, não detectadas.	16
Figura 10 - Espectro de massas obtido por ESI (+) Orbitrap HMRS dos compostos orgânicos presentes nas amostras BOPC300 (A) e BOPC400 (B). As estruturas foram propostas, não detectadas.	17
Figura 11: Gráfico de distribuição da abundância relativa (%) das classes majoritárias assinaladas nos bio-óleos por ESI(+) Orbitrap HRMS.	18
Figura 12: Gráfico de número de carbonos <i>versus</i> DBE (<i>double bond equivalent</i>) para os íons positivos das amostras BOBC300 e BOBC400.	20
Figura 13: Gráfico de número de carbonos <i>versus</i> DBE (<i>double bond equivalent</i>) para os íons positivos das amostras BOPC300 e BOPC400.	21
Figura 14: Diagramas de van Krevelen dos íons positivos das amostras BOBC300 e BOBC400.....	23

Figura 15: Diagramas de van Krevelen dos íons positivos das amostras BOPC300 e BOPC400	24
Figura 16: Diagramas de van Krevelen modificados dos íons positivos das amostras BOBC300 e BOBC400. O eixo horizontal mostra a razão entre o número de átomos de nitrogênio e o número de átomos de carbono.....	25
Figura 17: Diagramas de van Krevelen modificados dos íons positivos das amostras BOPC300 e BOPC400. O eixo horizontal mostra a razão entre o número de átomos de nitrogênio e o número de átomos de carbono.....	26
Figura 18 - Espectro de massas obtido por ESI (-) Orbitrap HRMS das substâncias orgânicas presentes nas amostras BOBC300 (A) e BOBC400 (B). As estruturas químicas foram propostas a partir da fórmula molecular gerada com a massa exata detectada.....	28
Figura 19 - Espectro de massas obtido por ESI (-) Orbitrap HRMS das substâncias orgânicas presentes nas amostras BOPC300 (A) e BOPC400 (B). As estruturas químicas foram propostas a partir da fórmula molecular gerada com a massa exata detectada.....	29
Figura 20: Distribuição da abundância relativa (%) das classes majoritárias assinaladas nos bio-óleos por ESI(-) Orbitrap HRMS. Os valores referentes à classe O2 estão representados fora de escala.....	30
Figura 21: Gráfico de número de carbonos <i>versus</i> DBE (<i>double bond equivalent</i>) para os íons negativos das amostras BOBC300 e BOBC400.	33
Figura 22: Gráfico de número de carbonos <i>versus</i> DBE (<i>double bond equivalent</i>) para os íons negativos das amostras BOPC300 e BOPC400.	34
Figura 23: Diagramas de van Krevelen dos íons negativos das amostras BOBC300 e BOBC400.....	35
Figura 24: Diagramas de van Krevelen dos íons negativos das amostras BOPC300 e BOPC400.....	36
Figura 25: Diagramas de van Krevelen modificados dos íons negativos das amostras BOBC300 e BOBC400. O eixo horizontal mostra a razão entre o número de átomos de nitrogênio e o número de átomos de carbono.....	37
Figura 26: Diagramas de van Krevelen modificados dos íons negativos das amostras BOPC300 e BOPC400. O eixo horizontal mostra a razão entre o número de átomos de nitrogênio e o número de átomos de carbono.....	38

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior exportador e produtor mundial de café, sendo o segundo maior consumidor. Uma projeção de 2020 do Conselho dos exportadores de café projeta que até 2030 o consumo mundial deve aumentar por volta de 30% (ABIC, 2020). Para não perder espaço no mercado mundial, o Brasil planeja aumentar a produção, batendo novos recordes. No entanto, durante o processamento de pós-colheita, diversos resíduos sólidos são gerados independentemente do método empregado (Durán et al., 2017), e o aumento da produção levará consequentemente ao aumento da geração de resíduos que precisam ter opções de reaproveitamento sustentáveis.

Os primeiros resíduos são gerados ainda na lavoura do café. Após o beneficiamento do fruto (despolpamento) para obtenção do grão em estágio de maturação, o grão é separado do endocarpo, mesocarpo, pericarpo e mucilagem (Durán et al., 2017). Esse conjunto de segmentos do fruto combinados é denominado de “palha de café”, que representa mais de 50% em massa do fruto fresco coletado (Esquivel e Jiménez, 2012), e se não for tratado adequadamente pode se tornar fonte de contaminação ambiental. E ainda que seja utilizado como adubo (Karmee, 2018) ou fonte de energia através da queima direta e inapropriada nas fornalhas para secagem do café pelos próprios agricultores, a produção de café gera em média duas toneladas por ano de palha de café que geralmente são desperdiçadas (Venturim, 2002).

Para a produção do pó de café comercialmente conhecido, o grão é torrado, e em seguida moído. A forma de preparação mais comum é o extrato por infusão, gerando a borra de café como resíduo. Essa geralmente é descartada em aterros sanitários, podendo ocasionar graves problemas ambientais em função da sua complexa composição química (Mussatto et al., 2011).

A borra de café representa cerca de 90% da massa de café utilizada na preparação da bebida. A busca pelo reaproveitamento deste resíduo final da indústria cafeeira, tem incentivado várias pesquisas aplicando-o como matéria-prima em diferentes setores industriais (Karmee, 2018; Kovalcik et al., 2018; Gomes et al., 2015; Primaz et al., 2018).

A Figura 1 mostra o caminho simplificado da geração de resíduos desde o beneficiamento do fruto até a preparação da bebida, com 950 kg de resíduos gerados a cada tonelada de café colhido, aproximadamente.

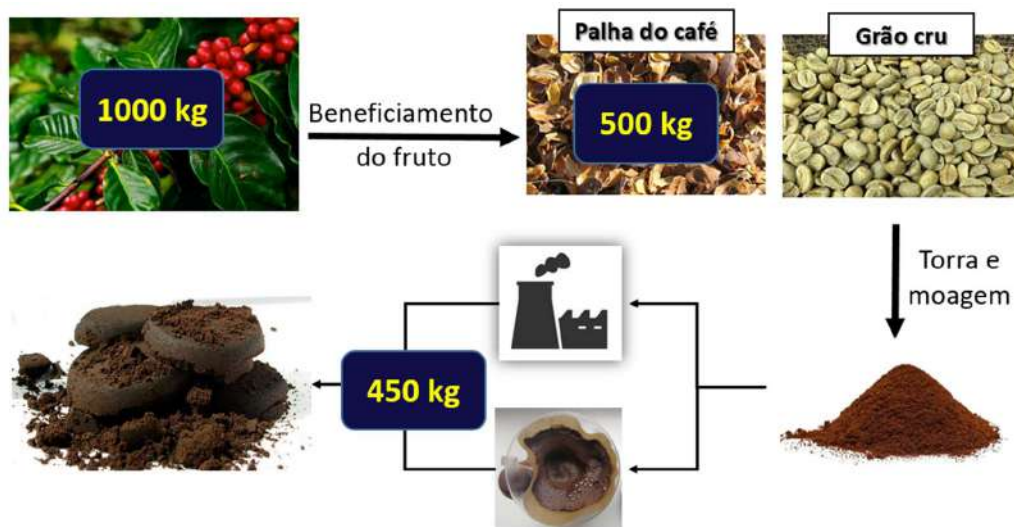


Figura 1 – Resíduos gerados a partir do café. (Dúran et al., 2017)

A utilização da biomassa como fonte de matéria-prima renovável é uma das formas mais promissoras para a solução de problemas energéticos e ambientais. Além disso, a biomassa é a única fonte de energia renovável que pode ser convertida em insumos químicos como biocombustíveis, servindo assim como uma alternativa à utilização de combustíveis fósseis, alvos de grande demanda mundial. (Romeiro et al., 2012; Silva et al., 2014; Adams et al., 2018).

Um processo amplamente estudado para transformar a biomassa em um produto de maior valor agregado é a pirólise, uma técnica de termodegradação na ausência parcial ou total de oxigênio que converte os constituintes da biomassa em carvão, gás e produtos líquidos (ASTM D7544-12, 2017; Dhyani e Bhaskar, 2018). A composição química dos produtos formados depende da constituição da biomassa ou do resíduo a partir do qual são produzidos (Zhang et al., 2007; Doumer et al., 2015; Anca-Couce, 2016; Wang et al., 2017), bem como dos parâmetros e condições operacionais da pirólise (Bem e Ragauskas, 2013; Bridgwater, 2012; Silva et al., 2017).

Durante a termodegradação, os constituintes da biomassa são convertidos em uma fração orgânica, onde ocorrem uma série de reações radiculares, de hidrogenação e de condensação em fase gasosa, favorecendo a formação de novas substâncias. Parte da fase gasosa se condensa em produto líquido, sendo o bio-óleo parte desse produto líquido. O bio-óleo obtido deriva principalmente da despolimerização e fragmentação da celulose, hemicelulose, lignina e lipídeos presentes na biomassa inicial, resultando em uma mistura complexa (Silva, 2014). A complexidade das reações envolvidas durante o processo de pirólise é exemplificada na Figura

2, onde foram propostas as principais rotas das reações que ocorrem na pirólise lenta de uma biomassa lignocelulósica.

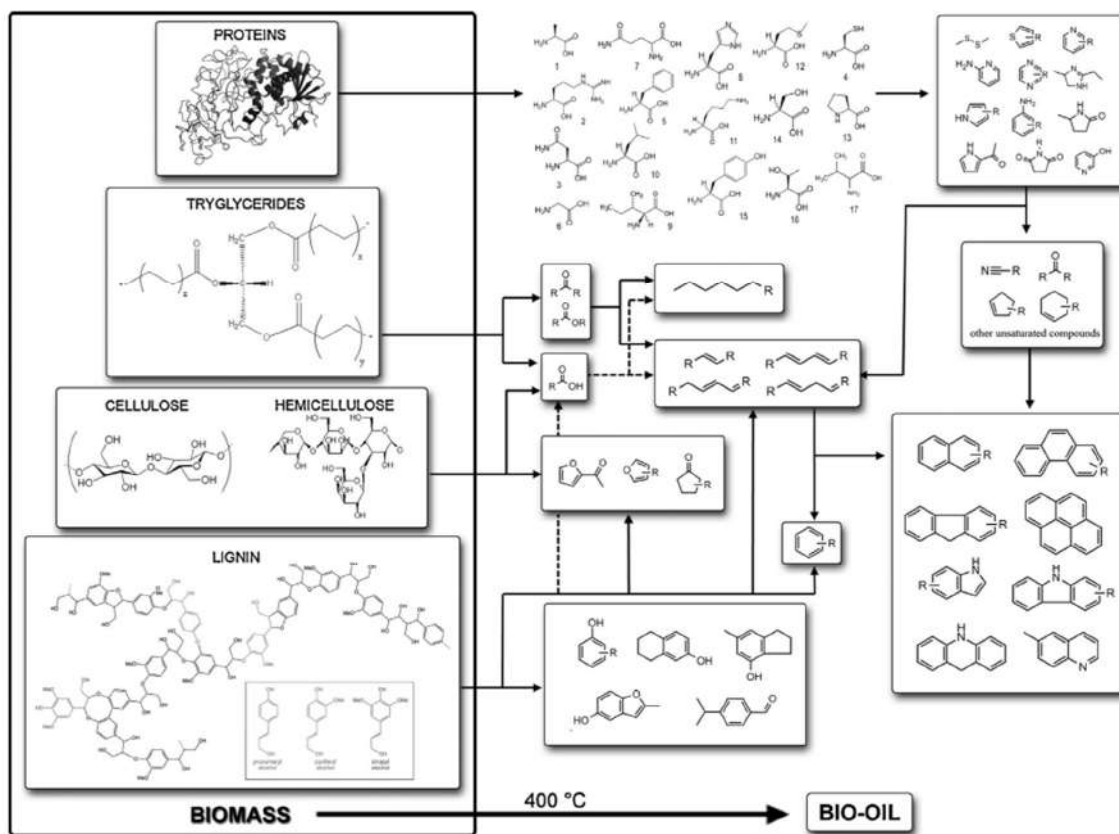


Figura 2 – Reações de formação de bio-óleo propostas durante pirólise lenta da torta de semente de mamona (Silva, 2014).

A depender dos parâmetros operacionais, a pirólise pode ser classificada em 3 subclasses: lenta, rápida e flash. Na pirólise lenta, técnica usada nesse trabalho, são atingidas temperaturas entre 300 °C e 700 °C, com taxas de aquecimento entre 0,1 e 1 °C.s⁻¹. Na pirólise rápida e na pirólise flash são atingidas temperaturas maiores (próximas a 1000 °C), com taxas de aquecimento também maiores (Mohan et al., 2006; Bridgwater et al., 2012; Nunes, 2018). A pirólise lenta oferece um menor rendimento de bio-óleo se comparada com os outros dois tipos, mas oferece um bio-óleo de melhor qualidade, contendo menor teor de água emulsionada. Essa característica facilita a separação do bio-óleo da fração aquosa, que pode ser feita por diferença de densidade, reduzindo custos com uma possível etapa de separação no processo (Silva, 2014).

Na Figura 3 está representado um esquema genérico de um sistema para realização da pirólise em modo batelada. O suprimento de nitrogênio garante a ausência parcial ou total de oxigênio durante o processo. O reator fica na parte de interna do forno, contendo a biomassa a ser processada. Durante o processo, os fluidos produzidos (gás e líquido) seguem para o condensador, onde uma parte do gás se converte a bio-óleo e fração aquosa. Esses produtos líquidos seguem para o funil de separação, enquanto o gás que não condensou segue para a etapa de lavagem de gases.

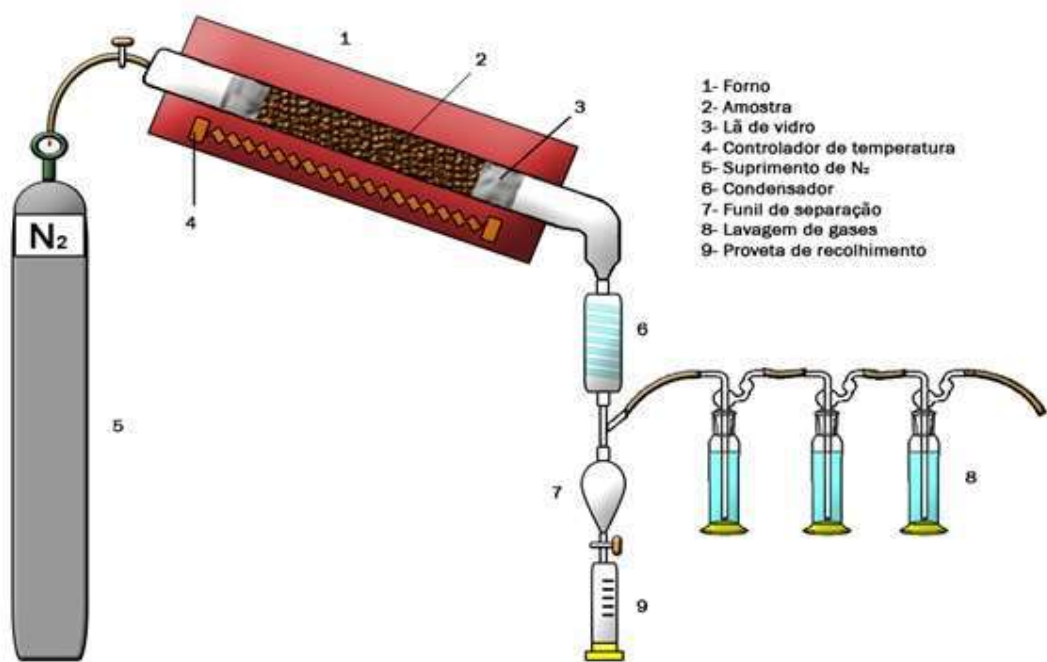


Figura 3 – Esquema do sistema de pirólise em batelada. (Figueiredo et al., 2009)

De uma forma geral pode-se dizer que o bio-óleo é uma mistura complexa, composta em sua maioria por compostos orgânicos oxigenados. O óleo de pirólise contém ainda água, hidrocarbonetos e compostos nitrogenados (Djokic et al., 2012; Tessarolo et al., 2013; 2014; Silva et al., 2012; 2014; 2017). A complexidade da composição do bio-óleo exige que sejam utilizadas técnicas de alta resolução para a caracterização a nível molecular, bem como etapas de fracionamento para simplificação da amostra. No entanto, a espectrometria de massas de alta resolução (HRMS, *High Resolution Mass Spectrometry*) aparece como uma ferramenta analítica capaz de identificar compostos polares e não voláteis de amostras de bio-óleo sem fracionamento prévio (Tessarolo et al., 2016; Silva et al., 2019).

A espectrometria de massas é uma técnica em que as moléculas presentes em uma amostra são ionizadas e separadas com base proporção de massa em relação a carga (m/z). Pode ser compreendida por cinco etapas. Na primeira, a amostra é introduzida por cromatografia ou inserção direta. Na segunda etapa, ocorre a ionização das moléculas. Na terceira, os íons passam por um analisador de massas e são separados pela sua relação m/z . Em seguida, os íons seguem para um detector, que converte os dados de variação de campo elétrico causado pela oscilação dos íons em um sinal de corrente elétrica. Por fim, um processador converte o sinal elétrico para dados de m/z , utilizando, entre outros cálculos, a transformada de Fourier. (Pontes, 2019)

A alta resolução e precisão da técnica permite a atribuição de fórmulas moleculares para os compostos, baseado apenas na medição de sua massa exata, possibilitando que milhares de compostos distintos possam ser rotineiramente resolvidos e atribuídos a fórmulas moleculares (Pomerantz et al., 2011). Essa complexidade exige que técnicas de ionização brandas sejam aplicadas para evitar detecção de íons fragmentos e uma identificação equivocada. A fonte de ionização por electrospray com infusão direta permite a análise de amostra brutas, sem separação prévia. Além disso, por ser uma técnica de ionização branda, não fragmenta o analito durante a ionização, permitindo a análise da molécula ionizada com pouca ou nenhuma fragmentação (Nunes, 2018).

Nessa técnica de ionização, a amostra a ser analisada é direcionada para um capilar (Figura 4). É aplicada uma diferença de potencial no capilar, ionizando os analitos positiva ou negativamente, e criando um aerossol formado pela amostra. A força repulsiva entre os íons formados é maior que a tensão superficial da solução, acarretando na divisão em gotículas ainda menores (denominado de explosão coulômbica). O solvente é evaporado por meio de uma corrente de gás (geralmente nitrogênio), até o ponto em que cada gotícula seja somente uma molécula carregada na fase gasosa (Nunes, 2018; Pontes, 2019).

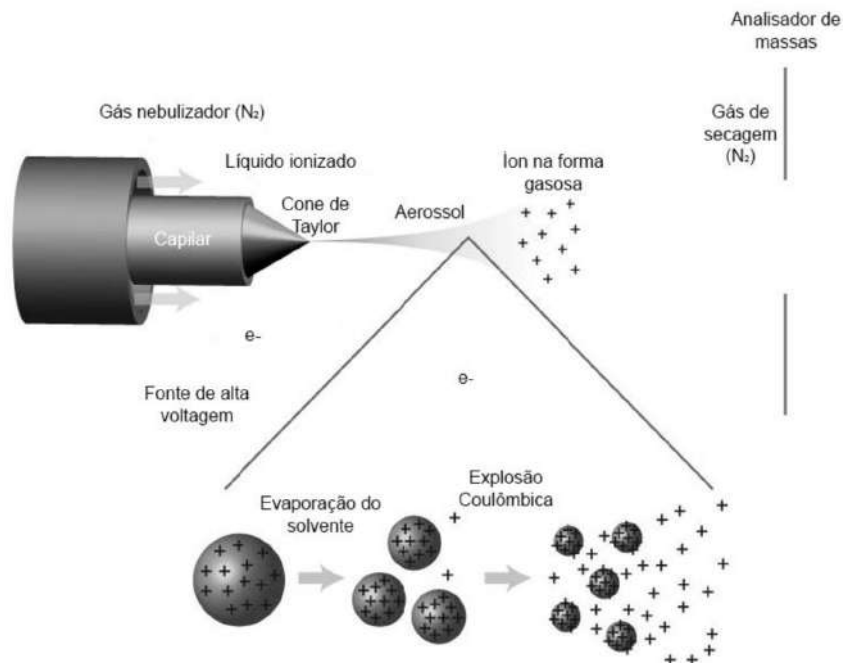


Figura 4 - Fonte de ionização do tipo Eletrospray (ESI). Processo de formação do aerossol e dos íons gasosos através da explosão Coulômbica. (Adaptado de Lanças (2009) por Nunes (2018)).

O Orbitrap-MS é um analisador de massas de alta resolução e precisão, que consiste em um pequeno dispositivo eletrostático com eletrodo interno e externo. Esse analisador tem uma alta capacidade de carga em massas maiores por conta da independência do potencial de captura na relação m/z e faixa dinâmica e limite superior de massa maiores (Nunes, 2018; Pontes, 2019).

Na Figura 5, está representado o arranjo interno do Orbitrap modelo Q-Exactive Plus. Cabe destacar os componentes principais:

- A fonte de íons (ESI);
- O quadrupolo, um analisador e filtro de massas, que restringe a faixa de m/z a ser analisada;
- Orbitrap, onde a variação do campo elétrico provocada pela oscilação dos íons é detectada em forma de sinal elétrico (corrente).

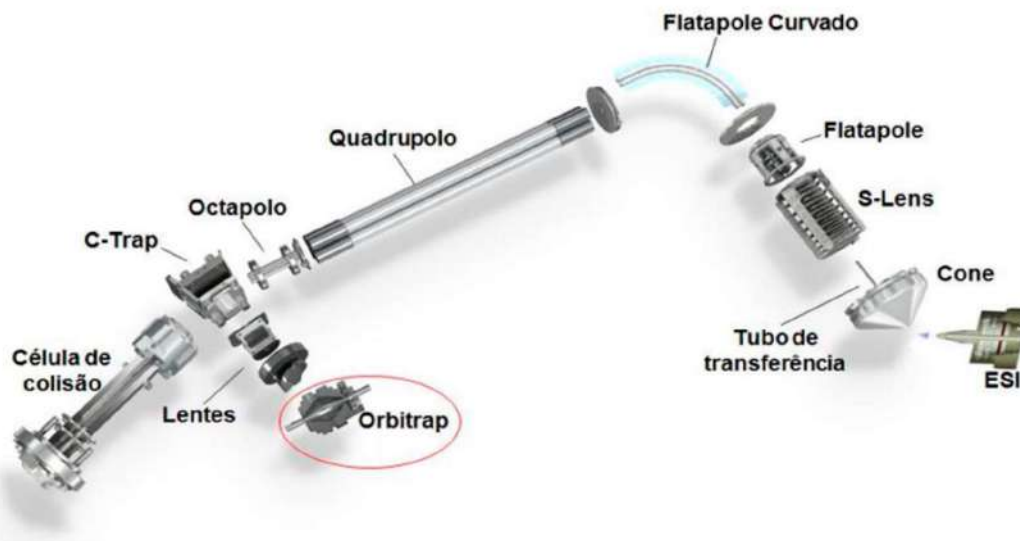


Figura 5 - Ilustração do arranjo interno do espectrômetro de massas modelo Q-Exactive Plus. Adaptado do manual de operação do equipamento - ThermoFischer Scientific. (Pontes, 2019).

Em síntese, a pirólise pode ser uma boa alternativa para mitigar os problemas ambientais causados pelo grande volume de resíduos gerados pela indústria cafeeira, além de ser uma boa alternativa energética para o Brasil. O bio-óleo pode ser uma fonte de insumos químicos importante, ser utilizada como um biocombustível de segunda geração ou ainda ser misturado a correntes convencionais das refinarias de petróleo para aumentar o percentual de carbono verde nos combustíveis fósseis.

Para que estes resíduos possam ser reaproveitados de forma adequada e ecologicamente correta, métodos analíticos de alta resolução devem ser utilizados para uma caracterização química abrangente a nível molecular dos bio-óleos obtidos. Outros trabalhos utilizaram os resíduos da indústria cafeeira para obtenção de bio-óleo por pirólise, mas esses foram analisados por outras técnicas, como cromatografia gasosa bidimensional abrangente e/ou espectrometria de massas de baixa resolução (Moraes, 2012; Shah, 2016; Bispo, 2016; Krause, 2019), qualificando o presente trabalho, no auge do nosso conhecimento, como o primeiro a analisar os bio-óleos dessas biomassas por HMRS.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo o estudo sobre a valorização dos principais resíduos da indústria cafeeira obtidos por pirólise lenta da biomassa como método de conversão termoquímica. Além disso, o trabalho tem como objetivo avaliar a influência dos parâmetros de pirólise e da escolha da biomassa nos rendimentos dos bioprodutos obtidos, assim como na composição dos bio-óleos.

2.1. Objetivos específicos

- Analisar o parâmetro reacional da temperatura para cada uma das duas biomassas utilizadas (palha de café e borra de café), com o objetivo de maximizar o percentual mássico de bio-óleo gerado;
- Realizar as caracterizações moleculares das amostras de bio-óleo utilizando a espectrometria de massas de alta resolução do tipo Orbitrap por infusão direta e ionização do tipo electrospray nos modos positivo e negativo;
- Otimizar os parâmetros experimentais e os métodos analíticos para as técnicas utilizadas;
- Avaliar a influência dos parâmetros de pirólise na composição dos bio-óleos;
- Determinar a melhor aplicação para cada produto analisado em função da elucidação estrutural realizada.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

A palha do café foi obtida do beneficiamento do café da espécie arábica por despolpa úmida na fazenda Santa Clara localizada na cidade de Pedra Dourada, estado de Minas Gerais. O material utilizado foi seco antes de ser utilizado. As borras de café foram coletadas na cafeteria Curto Café, na cidade do Rio de Janeiro.

3.2 Processo de pirólise

Os experimentos foram realizados em reator tubular (Carbolite CTF 12/65/550, Sheffield, Inglaterra) com conexões de borosilicato, acoplado a um condensador e um funil de separação. As figuras 6 e 7 demonstram o esquema.

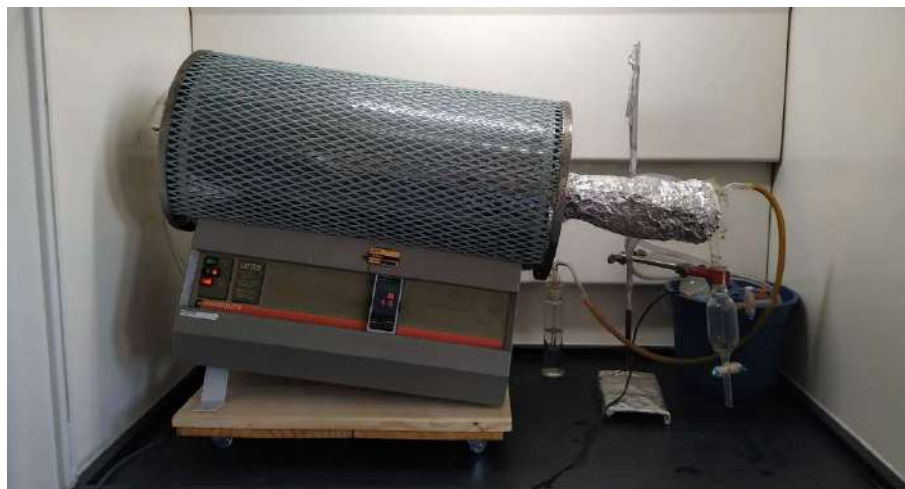


Figura 6 – Foto ilustrativa do sistema do reator de pirólise utilizado no estudo.



Figura 7 – Foto ilustrativa do sistema do reator de pirólise utilizado no estudo. Detalhes da montagem do condensador e funil de separação.

Trabalhos anteriores serviram de base para a seleção dos melhores valores para os parâmetros de pirólise (Romeiro et al., 2012; Silva et al., 2014; Silva et al., 2019). Todas as etapas de pirólise foram realizadas com a taxa de aquecimento de 15°C/min, tempo de residência de uma hora, fluxo de nitrogênio e quantidade de biomassa constantes. A temperatura final foi definida em 300 °C e 400 °C. Os experimentos com a borra de café e palha de café foram realizados em triplicata para avaliação da estabilidade do reator, utilizando 100 g e 50 g de biomassa, respectivamente. A diminuição da massa no segundo caso se deve à baixa densidade da palha de café.

Ao final de cada experimento, o bio-óleo e a fração aquosa foram recolhidos no funil de separação, onde foram separados por diferença de densidade. O biocarvão foi removido após o resfriamento do reator. Os produtos foram então pesados e armazenados. Os produtos líquidos foram armazenados em câmara fria, a -20 °C, para evitar possíveis reações durante a estocagem, e evitar que tivessem sua composição alterada até que fossem analisados. O biocarvão foi armazenado em frascos de vidro a temperatura ambiente.

As porcentagens mássicas dos produtos sólidos e líquidos foram calculadas com base na massa inicial de biomassa utilizada em cada batelada. A diferença foi considerada como a porcentagem mássica de produto gasoso.

3.3 Caracterização química

As amostras foram pesadas em balança semi-micro analítica (XP205, Mettler Toledo, Suíça) e diluídas em metanol grau cromatográfico (Tedia, Rio de Janeiro, Brasil) para uma concentração de aproximadamente 1 mg/mL.

O *software* GraphPad Prism 8.0 (GraphPad Software, La Jolla, Califórnia, EUA) foi utilizado para os testes estatísticos.

As análises por espectrometria de massas de alta resolução foram realizadas no sistema Orbitrap QExactive Plus (Thermo Scientific, Bremen, Alemanha) com ionização por electrospray (ESI) para investigação de compostos polares e não volatilizáveis. O espectrômetro de massas foi operado nos modos positivo e negativo.

A faixa dinâmica de massa para aquisição foi de m/z 100-900, com resolução de 140.000 FWHM (*full width at half maximum*) a m/z 200 em análise de varredura completa (*full scan*). O Orbitrap MS foi calibrado externamente pelas soluções de calibração de íons positivos e negativos Pierce LTQ ESI (Thermo Scientific). Os parâmetros da fonte ESI foram otimizados de modo a obter o maior número de sinais iônicos, equilibrando a dessolvatação e a fragmentação na fonte, a partir do preconizado na literatura de referência, baseado em trabalho anterior (Silva et al., 2019).

Os espectros de massas foram processados usando o *software* Composer 1.5.3 - Spring 2016 (Sierra Analytics, EUA). Restrições de composição foram ajustadas para permitir a atribuição de fórmula isotópica contendo ^{12}C , ^1H , ^{16}O , ^{14}N e ^{32}S , com erro máximo de 5 ppm. Os critérios para a atribuição de composições elementares aos picos detectados foram C_{2-200} , H_{5-1000} , N_{0-10} , O_{0-20} , S_{0-5} , equivalente a dupla ligação (DBE, *Double Bond Equivalent*) 0-30, carga +1 no modo positivo. Os critérios para o modo negativo diferenciaram-se apenas na faixa de átomos de nitrogênio (entre 0 e 5) e na carga dos íons (-1).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Processo de pirólise

Os dados de rendimento mássico percentual de todas as bateladas são apresentados na Tabela 1, bem como a média e o desvio padrão absoluto e relativo.

Tabela 1: Rendimento mássico percentual dos produtos obtidos.

Borra de Café – 300 °C (BC300)				
Pirólise	Rendimentos (%)			
	Biocarvão	Bio-Óleo	Fração Aquosa	Gás
1	26,6	21,4	27,0	25,1
2	26,0	21,0	27,5	25,5
3	26,6	20,5	27,1	25,8
Média	26,4	21,0	27,2	25,5
Desvio padrão	0,3	0,4	0,3	0,4
Desvio padrão relativo	1,2%	2,0%	0,9%	1,4%
Borra de Café – 400 °C (BC400)				
Pirólise	Rendimentos (%)			
	Biocarvão	Bio-Óleo	Fração Aquosa	Gás
1	24,0	21,8	23,6	30,6
2	24,1	23,0	23,1	29,9
3	24,4	21,4	23,9	30,3
Média	24,2	22,0	23,5	30,2
Desvio padrão	0,2	0,8	0,4	0,4
Desvio padrão relativo	0,9%	3,8%	1,8%	1,2%
Palha de Café – 300 °C (PC300)				
Pirólise	Rendimentos (%)			
	Biocarvão	Bio-Óleo	Fração Aquosa	Gás
1	32,4	8,2	33,3	26,1
2	31,9	5,4	36,8	25,9
3	33,3	7,2	34,1	25,5
Média	32,5	6,9	34,7	25,8
Desvio padrão	0,7	1,4	1,8	0,3
Desvio padrão relativo	2,0%	20,6%	5,3%	1,2%
Palha de Café – 400 °C (PC400)				
Pirólise	Rendimentos (%)			
	Biocarvão	Bio-Óleo	Fração Aquosa	Gás
1	32,0	6,0	32,9	29,2
2	31,0	6,2	33,5	29,3
3	30,9	5,5	34,0	29,7
Média	31,3	5,9	33,5	29,4
Desvio padrão	0,6	0,4	0,6	0,3
Desvio padrão relativo	1,9%	6,7%	1,7%	0,9%

A média e o desvio padrão de dados referentes a bio-óleos estão expressos na Figura 8.

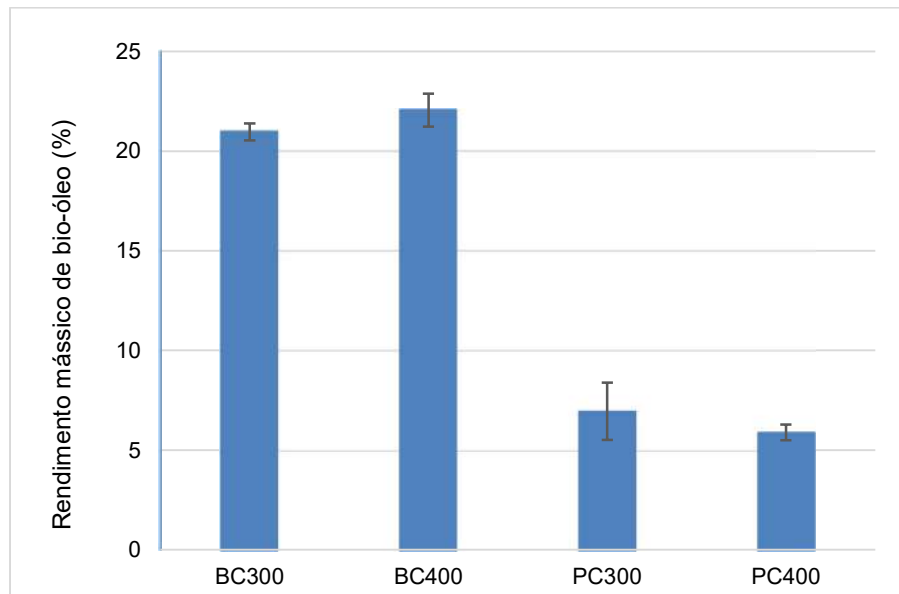


Figura 8 – Gráfico de rendimento em massa (%m/m) dos bio-óleos de pirólise da borra de café (BC) e da palha de café (PC) obtidos a 300 e 400 °C.

O teste estatístico “Teste t de Student” foi aplicado aos dados das replicatas com auxílio do *software* GraphPad Prism, para comparação das médias amostrais. O valor máximo de **p** igual a 0,05 foi adotado para determinar se a diferença entre as médias é significativa, sendo o nível de confiança igual a 95% (Kim et al., 2021). Os dados das amostras BC300 e BC400 resultaram em um valor de **p** igual a 0,1145, enquanto as amostras PC300 e PC400 resultaram em um valor de **p** igual a 0,2886. Portanto, apesar dos valores das médias serem diferentes dentro dos subgrupos de mesma biomassa, os valores de **p** maiores que 0,05 indicam que essas diferenças não são relevantes. Logo, não houve variação significativa nos rendimentos de bio-óleo com a variação da temperatura, e os rendimentos são estaticamente equivalentes. Portanto, a temperatura de 300° C parece ser a melhor opção dentre as estudadas para implementação em uma planta industrial, com o objetivo de maximizar o rendimento de bio-óleo, já que, ao empregar essa temperatura, há menor gasto energético e menor tempo de reação, oferecendo o mesmo rendimento com menor custo de operação.

Quando comparados os rendimentos entre as biomassas, os valores de **p** foram de 0,0001, indicando uma diferença significativa. Portanto, a borra de café teve um rendimento maior de

bio-óleo em comparação com a palha de café, independentemente da temperatura final. Em média, esse rendimento foi três vezes e meia maior.

Ao comparar os perfis da composição das biomassas encontrados na literatura, a borra de café é composta por uma maior quantidade de lipídeos, 19% (m/m, em base seca), enquanto a palha de café apresenta teor lipídico por volta de 2% (Cangussu et al., 2021; Toda e Rodrigues, 2017), sendo essa uma possível razão pelo maior rendimento de bio-óleo proporcionado pela borra de café.

Trabalhos anteriores utilizaram a borra de café como biomassa de pirólise, com parâmetros diversos. Os seguintes rendimentos de bio-óleo foram obtidos: 16% (Primaz, 2014), 18% (Barreto et al., 2016) e 27% (Vardon et al., 2013). A média de rendimento obtida nesse trabalho (21,5%) está dentro da faixa esperada, ocupando uma posição intermediária em comparação com os valores encontrados na literatura e consolidando os resultados obtidos. Além disso, é válido ressaltar que, dentre os quatro trabalhos, os maiores rendimentos de bio-óleo foram obtidos por pirólise lenta (21,5% e 27%). Esse fato se soma à uma característica desejável dos bio-óleos obtidos por pirólise lenta, que, se comparado com aqueles obtidos por pirólise rápida, apresentam menor quantidade de água emulsionada.

De acordo com a ASTM D7544-12, a principal aplicação do bio-óleo bruto é como combustível de segunda geração, podendo ser utilizado diretamente em fornos ou caldeiras industriais se atingidos os requisitos especificados na norma, relacionados a propriedades físico-químicas do combustível, como viscosidade, densidade e pH por exemplo. O maior rendimento de bio-óleo obtido para a borra de café pode favorecer a aplicação energética, sendo necessários mais estudos sobre o tema para analisar a viabilidade técnica e econômica, além da logística de coleta do resíduo.

4.2 Caracterização química por ESI(±) Orbitrap HRMS

Os dados provenientes da análise química por ESI(±) Orbitrap HRMS foram processados com auxílio do *software* Composer. Somente as classes que apresentaram abundância relativa maior que 5% foram estudadas. Através da determinação da massa exata dos íons detectados, as fórmulas moleculares dos componentes polares presentes nos bio-óleos foram propostas com erro inferior a 5 ppm, e foi possível ordená-los conforme as classes, os graus de insaturação (DBE) e o número de átomos de carbono.

Os códigos BOBC e BOPC foram utilizados para referir-se às amostras de bio-óleo da borra de café e da palha de café, respectivamente. Os números do código indicam a temperatura máxima (em °C) da batelada que originou a amostra.

A seguir são apresentados os resultados obtidos em cada modo de ionização.

4.2.1 Modo positivo

No espectro de massas dos íons positivos, os valores de m/z na região de 100-900 Da são apresentados, e os compostos foram detectados somente como íons de carga +1. As Figuras 9 e 10 exibem os espectros de massas para cada uma das amostras, no modo positivo, contendo as estruturas propostas para os compostos detectados mais abundantes.

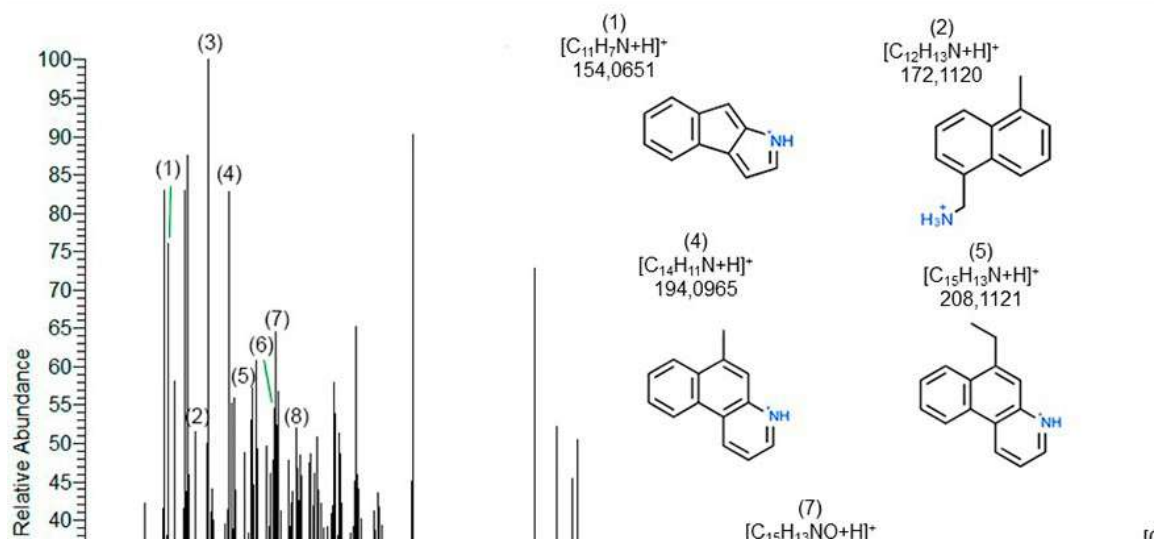
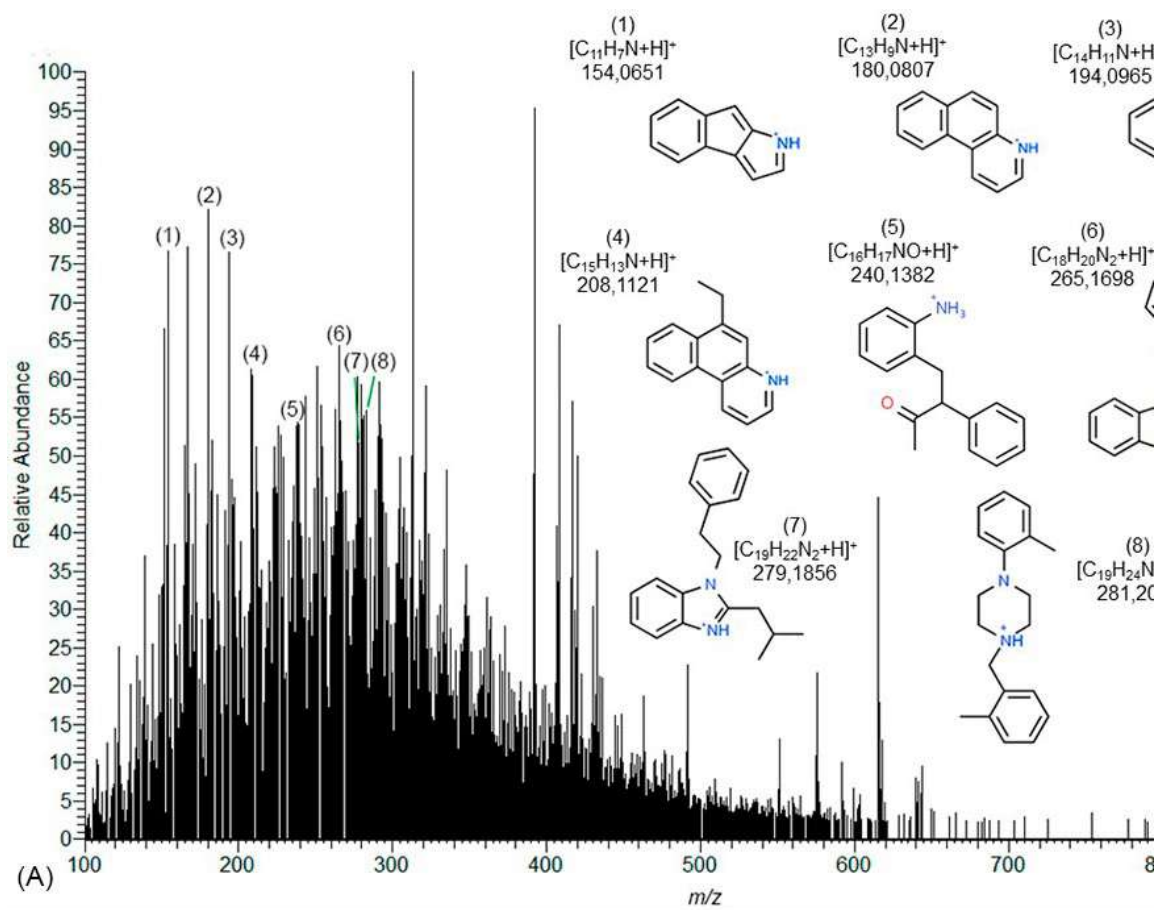


Figura 9 - Espectro de massas obtido por ESI (+) Orbitrap HRMS dos compostos orgânicos presentes nas amostras BOBC300 (A) e BOBC400 (B). As estruturas foram propostas, não detectadas.

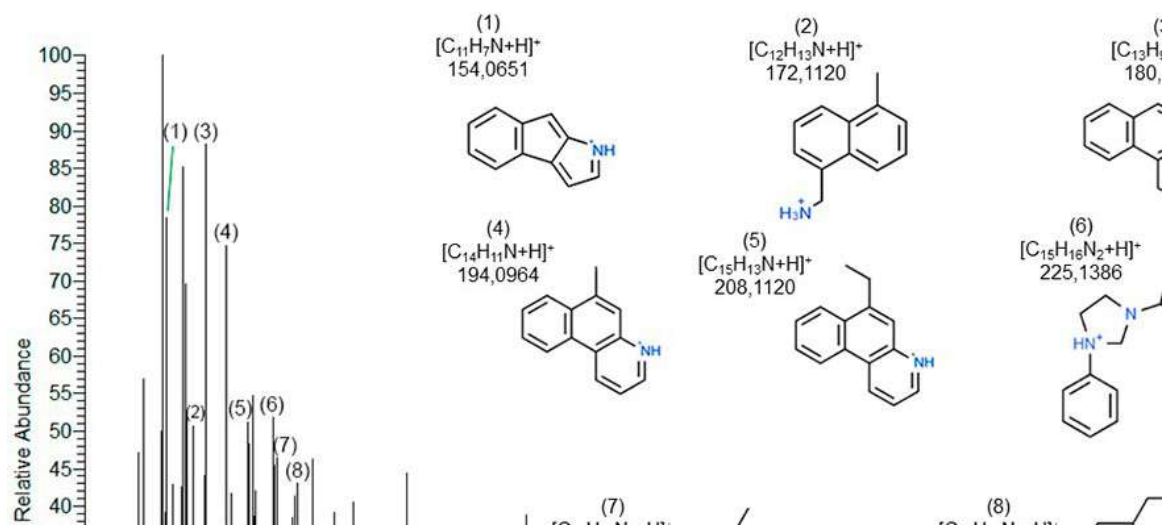
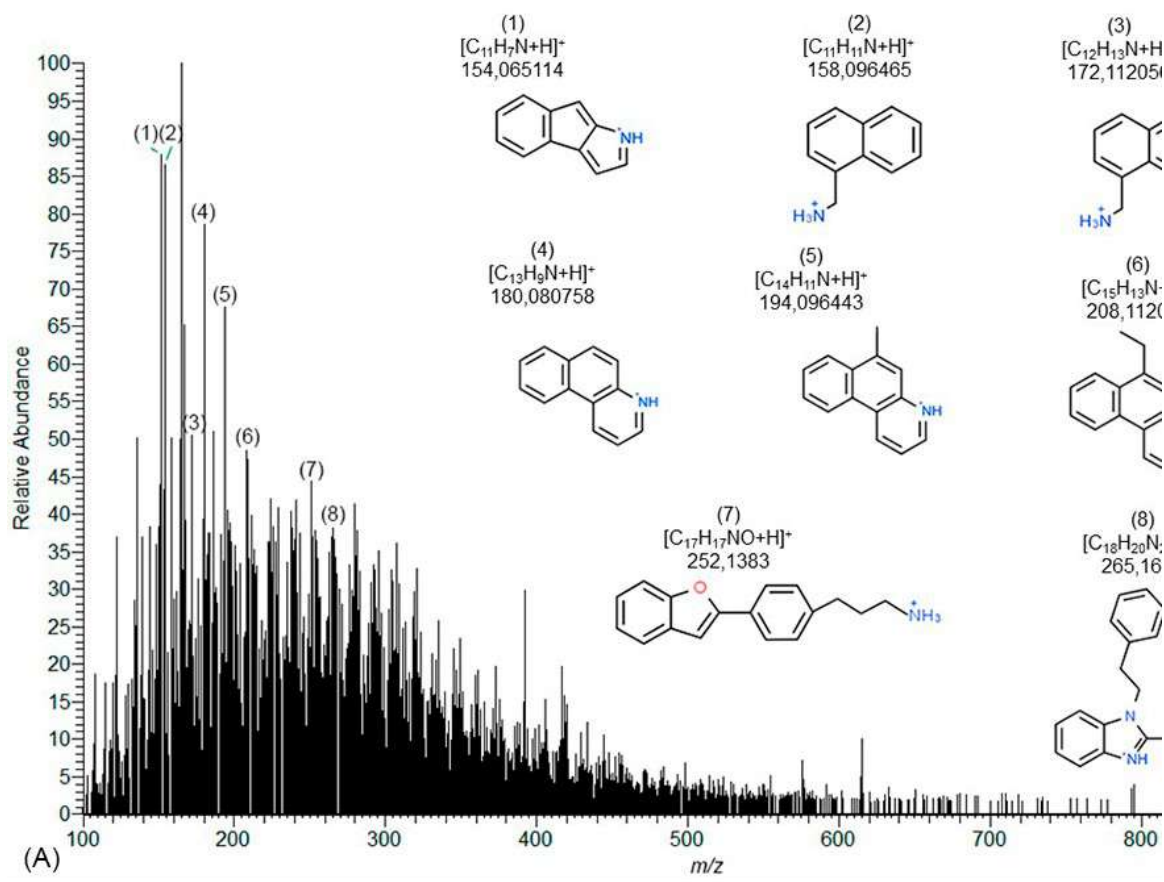


Figura 10 - Espectro de massas obtido por ESI (+) Orbitrap HMRS dos compostos orgânicos presentes nas amostras BOPC300 (A) e BOPC400 (B). As estruturas foram propostas, não detectadas.

As classes mais abundantes em todos os bio-óleos avaliados foram N2, NO, N, N2O e N3, e corresponderam em média a 50% do total de compostos detectados (Figura 11). As principais funções propostas para estas classes foram aminas, piridinas, pirróis e derivados fenólicos.

Nas quatro amostras foram detectadas 131 classes distintas no modo positivo, que correspondem a 14735 picos.

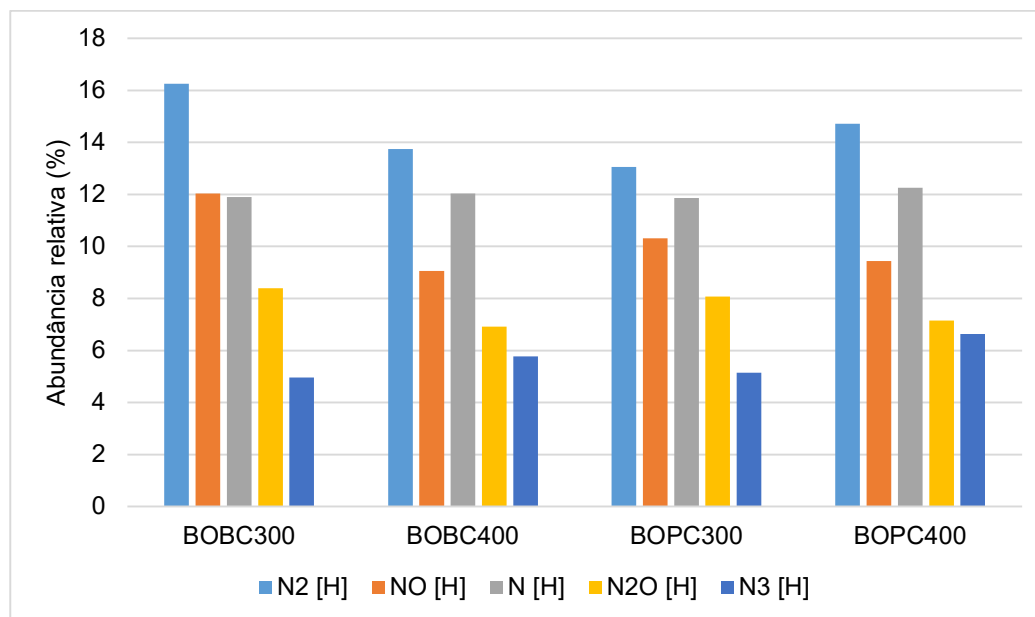


Figura 11: Gráfico de distribuição da abundância relativa (%) das classes majoritárias assinaladas nos bio-óleos por ESI(+) Orbitrap HRMS.

A abundância relativa de compostos das classes NO e N2O nos bio-óleos é reduzida com o aumento da temperatura. Por outro lado, houve um aumento na presença da classe N3 para todos os bio-óleos, enquanto para a classe N não houve diferença significativa na abundância entre todas as amostras. Para a classe N2, a abundância relativa em função da temperatura teve comportamento inverso para os bio-óleos da borra e da palha do café.

A distribuição dos compostos por DBE em cada uma das classes do modo positivo foi observada, um padrão de distribuição similar pôde ser notado em todas as amostras. Este padrão só não está presente quando se trata da classe N3.

Para todos os bio-óleos analisados, a classe N2 teve em média uma abundância de 14,5%. O DBE dos compostos dessa classe varia entre 3-12 (99,1%), sendo aqueles com DBE 9 e 10 mais abundantes (15,5% e 15,2%, respectivamente). Na classe NO, os DBEs 9 e 10 também são

os mais presentes (16,1% e 18,1%). Há compostos com DBE 1, 4-11 principalmente. A abundância dessa classe representou, em média, 10,2% do total.

Os compostos com DBE 4-11 representam a grande maioria (94%, em média) na classe N, assim como na N2O. Esse padrão é válido para todas as amostras.

Já na classe N3, os compostos estão distribuídos na faixa de DBE entre 6 e 18 principalmente (98%, em média). Os bio-óleos provenientes da borra de café têm compostos de maior abundância concentrados na porção final dessa faixa, enquanto os da palha de café estão, em geral, concentrados na porção de menor DBE.

Na Figura 12 e na Figura 13 podemos ver a distribuição dos íons de cada amostra analisada no modo positivo. As quatro amostras tiveram distribuições similares. A maior concentração de íons se deu na faixa entre 10 a 25 carbonos. Os bio-óleos BOBC300 e BOPC400 tiveram maior abundância de íons com mais de 25 átomos de carbonos. Já na faixa de 0 a 10 carbonos, os bio-óleos da palha de café apresentaram maior abundância. A faixa de DBE entre 5 e 15 concentra a maior parte dos íons em todas as amostras. Em geral, as amostras BOBC400 e BOPC400 tiveram maior abundância de compostos com alto DBE (acima de 15), enquanto a amostra BOBC300 teve maior abundância de compostos de baixo DBE (abaixo de 5). Essa tendência pode ser explicada pelo favorecimento de reações de desidrogenação e aromatização que ocorre com o aumento da temperatura final de pirólise, aumentando assim o DBE dos produtos obtidos (Qing et al., 2022).

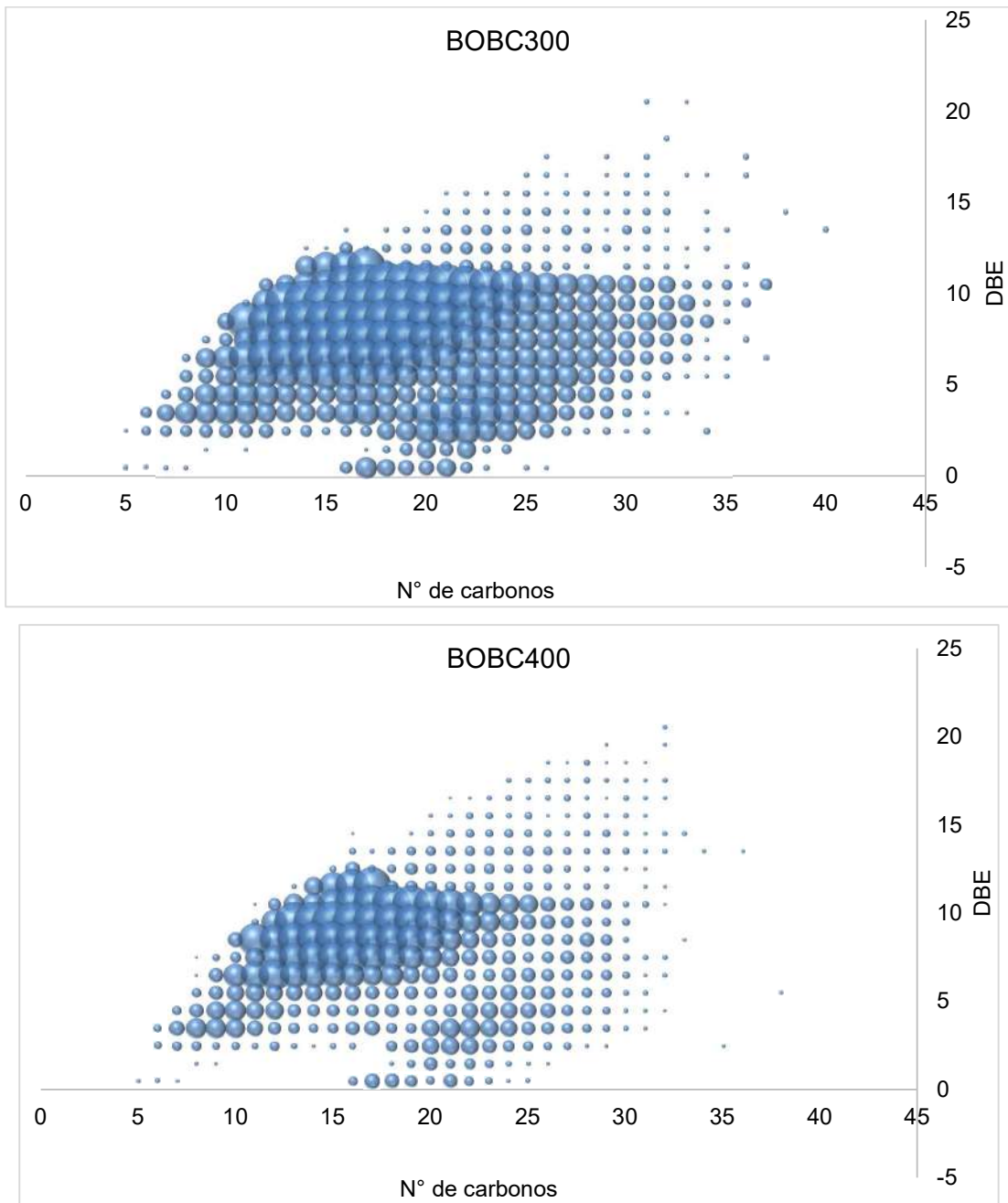


Figura 12: Gráfico de número de carbonos *versus* DBE (*double bond equivalent*) para os íons positivos das amostras BOBC300 e BOBC400.

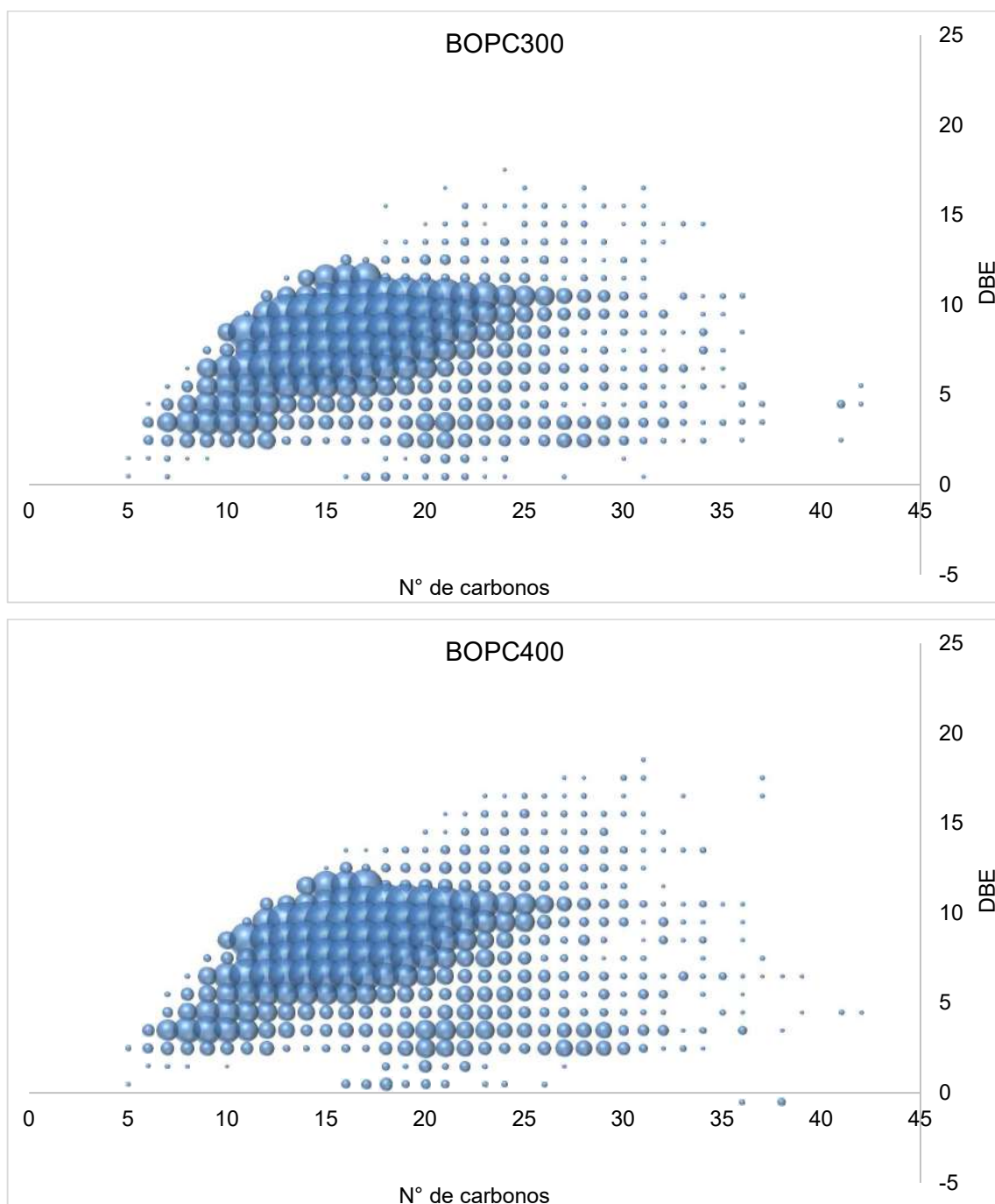


Figura 13: Gráfico de número de carbonos *versus* DBE (*double bond equivalent*) para os íons positivos das amostras BOPC300 e BOPC400.

Ao analisar os diagramas de van Krevelen (Figuras 14 e 15) foram percebidas algumas diferenças e semelhanças. A maioria dos compostos está distribuída na faixa entre 0 e 0,10 O/C. A amostra BOBC400 não apresentou íons com valores de O/C maiores que 0,15, ao contrário

das outras três, que chegaram a apresentar íons com valores próximos a 0,2. Na faixa central (O/C entre 0,25 e 0,1), os perfis das amostras BOBC300 e BOPC400 são similares. Todas as amostras apresentaram quantidade elevada de compostos sem oxigênio (O/C igual a 0). A maioria dos íons está distribuída na faixa entre 0,5 e 2 H/C. A amostra BOBC300 é a que atinge maiores valores de H/C, tendo a maior abundância na faixa acima de 2 H/C entre as quatro amostras.

Já nos diagramas para o nitrogênio (Figuras 16 e 17), a semelhança entre os diagramas foi maior. A maioria absoluta de íons em todas as amostras está na faixa entre 0 e 0,15 N/C. As amostras BOBC300 e BOPC400 apresentaram distribuições parecidas, sendo as duas únicas que tiveram íons com razão N/C acima de 0,35, chegando a valores de até 0,6 N/C.

Os compostos das classes mais abundantes foram propostos em sua maioria (36% do total de íons detectados, em média) como aromáticos nitrogenados heterocíclicos (pirróis, piridinas e imidazóis), que podem ter aplicação como solventes, inibidores de corrosão, intermediário de produtos agroquímicos ou corantes por exemplo (Silva, 2014; Ibrahim et al., 2013).

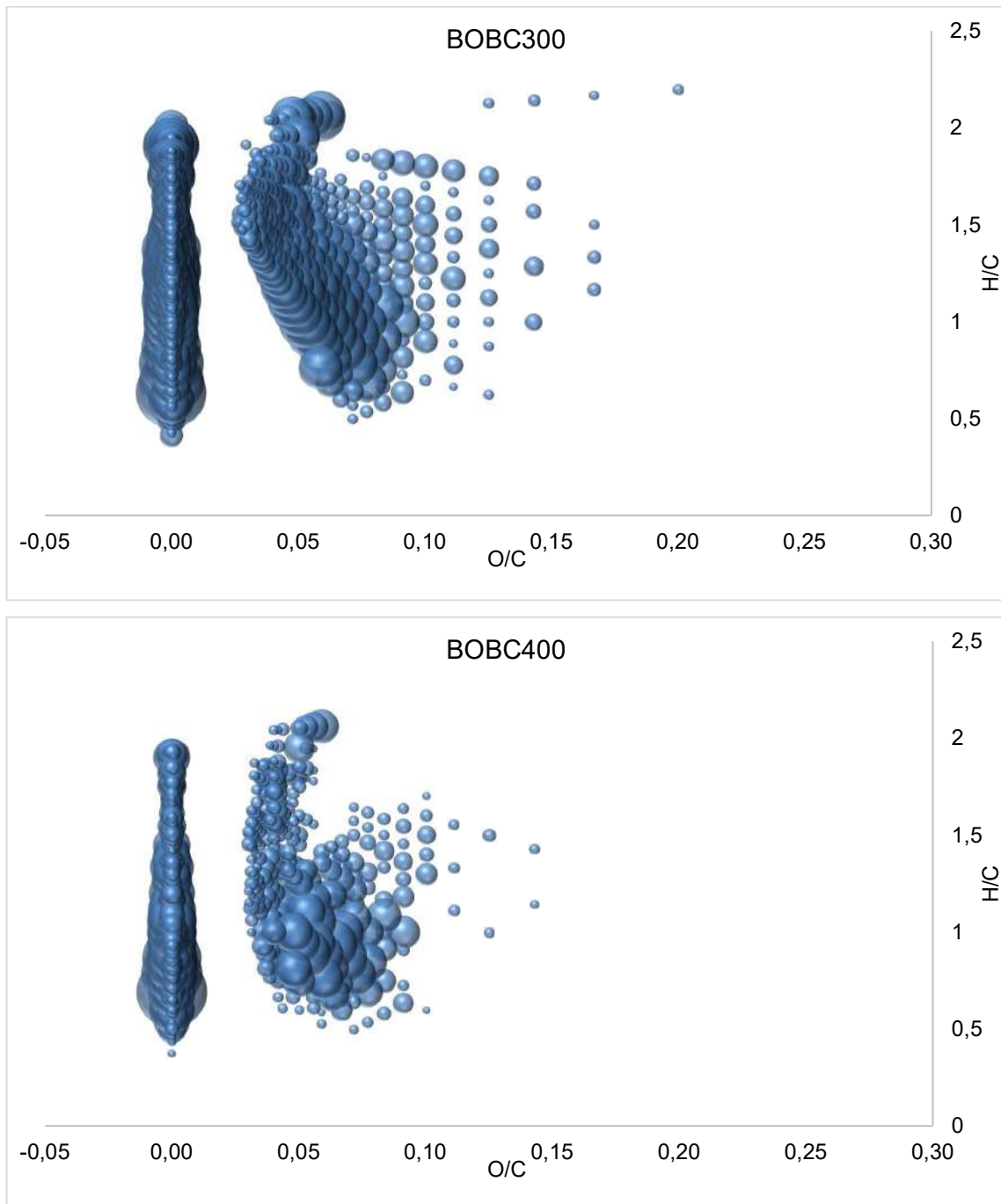


Figura 14: Diagramas de van Krevelen dos íons positivos das amostras BOBC300 e BOBC400.

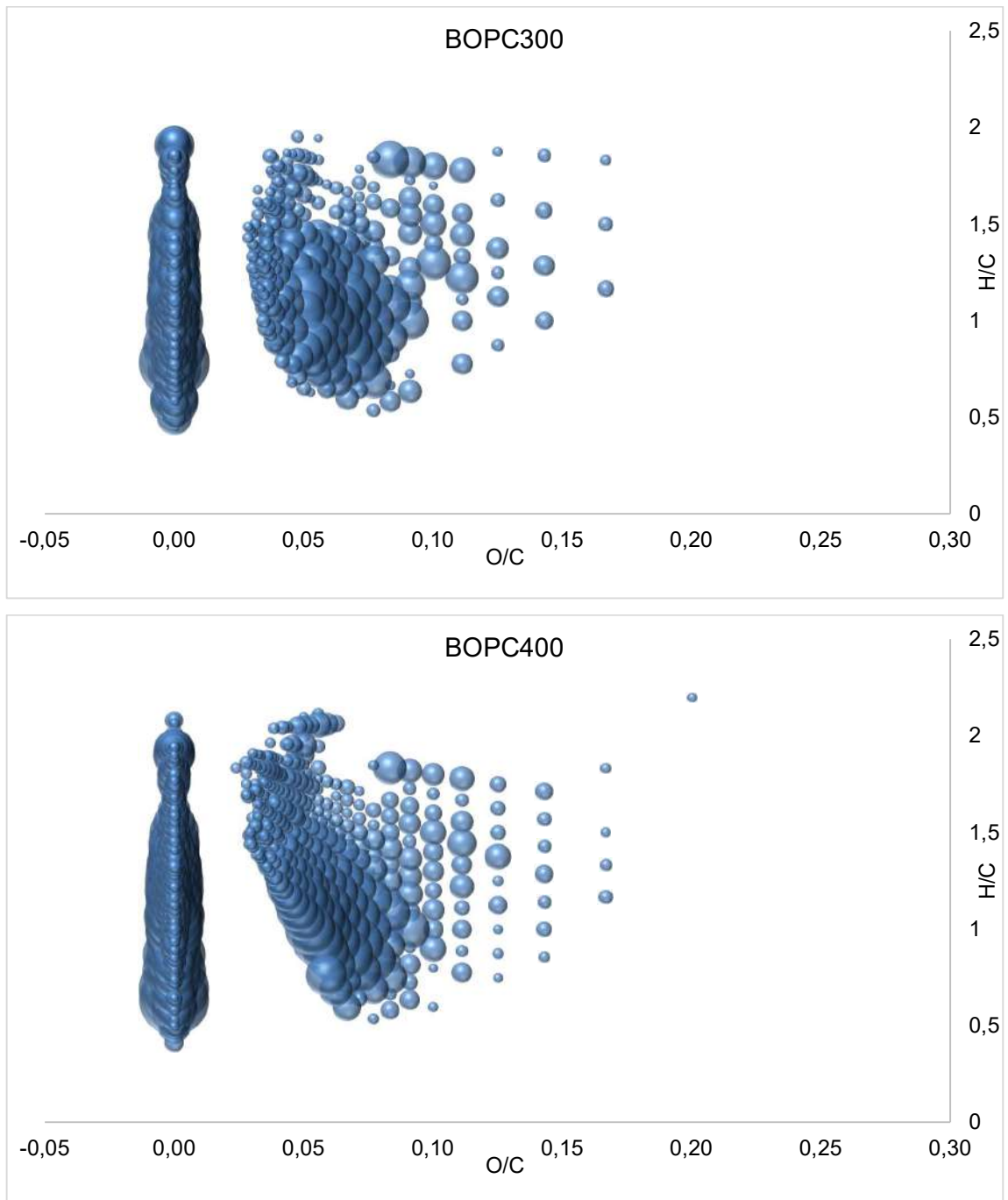


Figura 15: Diagramas de van Krevelen dos íons positivos das amostras BOPC300 e BOPC400

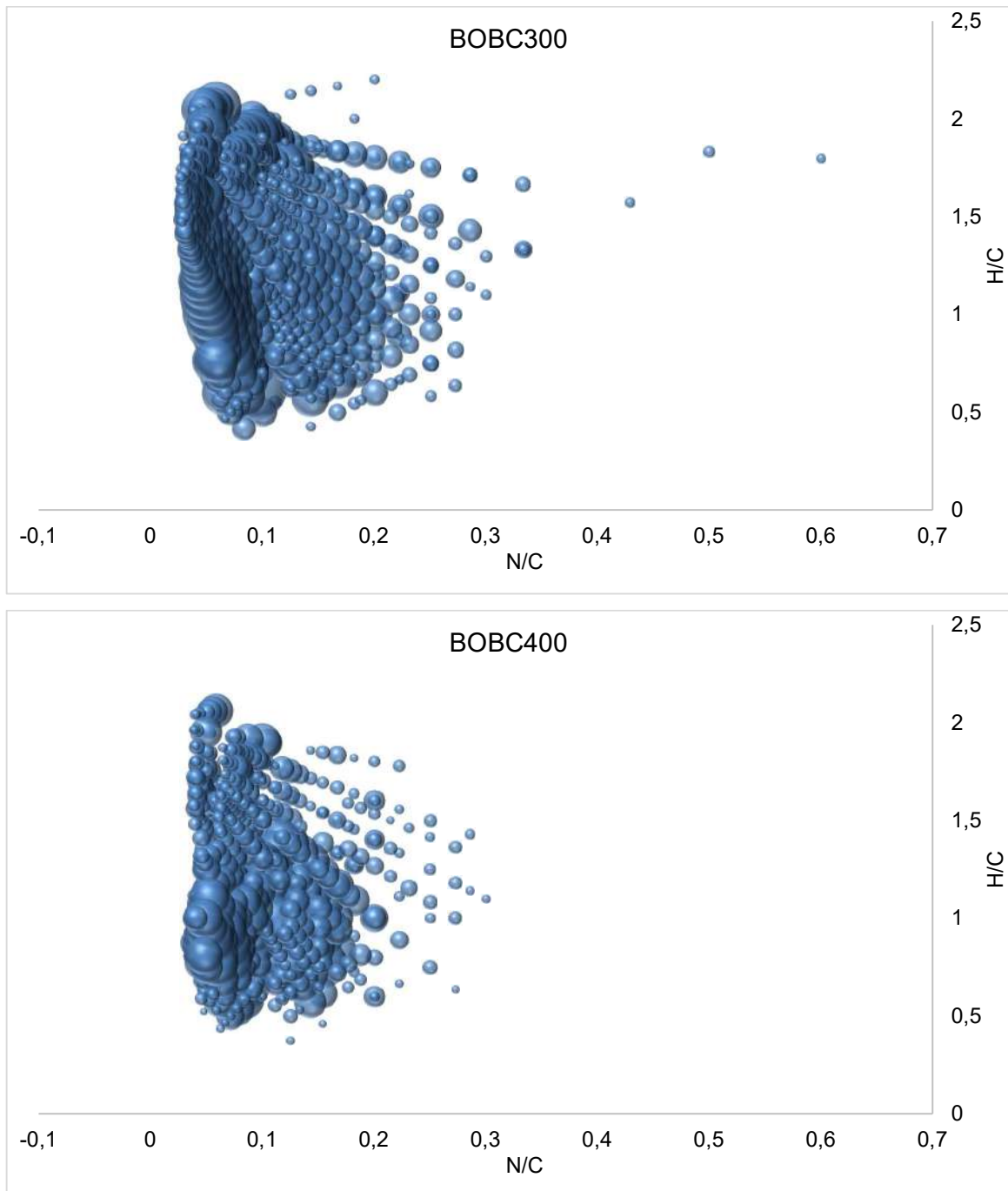


Figura 16: Diagramas de van Krevelen modificados dos íons positivos das amostras BOBC300 e BOBC400. O eixo horizontal mostra a razão entre o número de átomos de nitrogênio e o número de átomos de carbono.

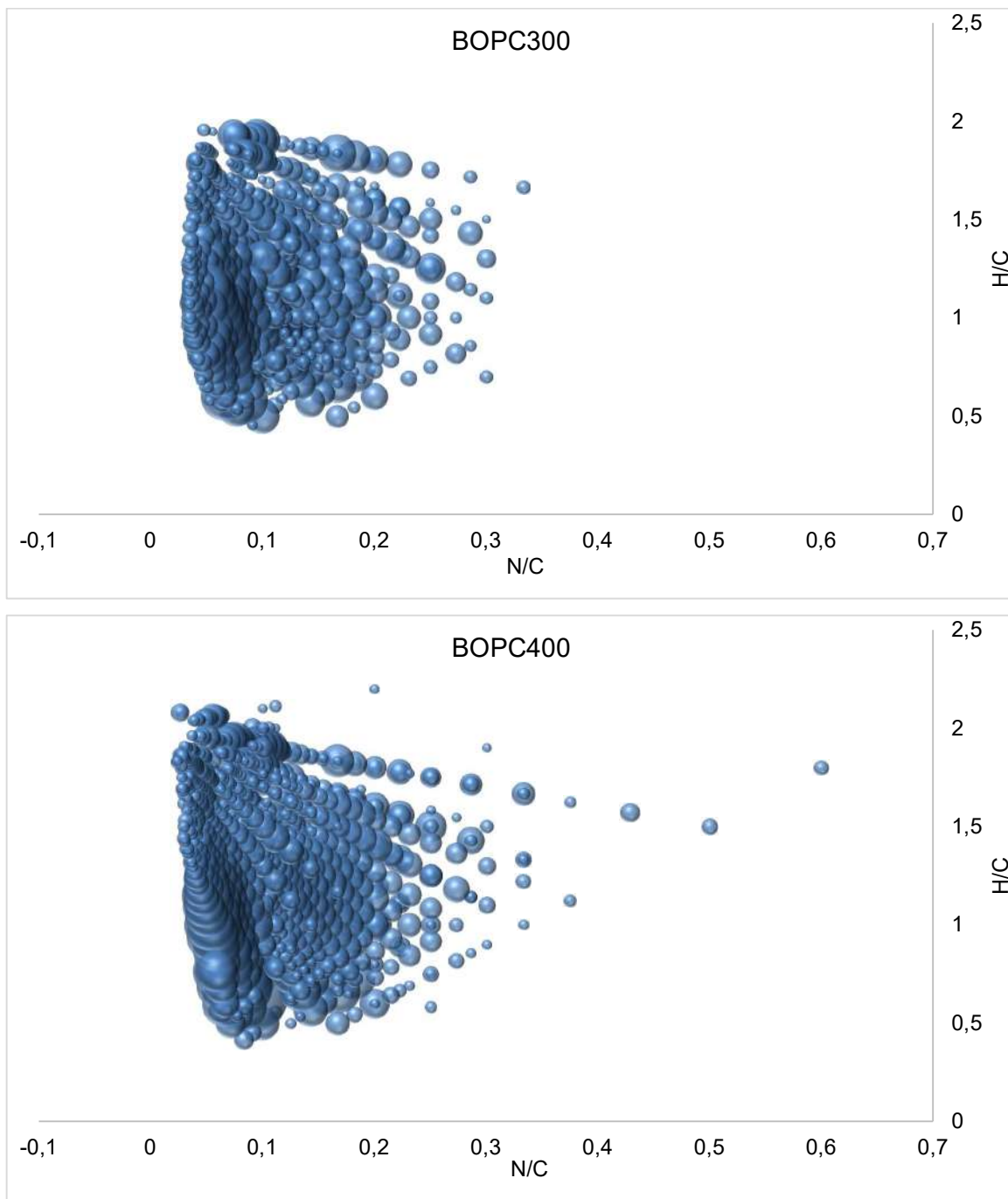


Figura 17: Diagramas de van Krevelen modificados dos íons positivos das amostras BOPC300 e BOPC400. O eixo horizontal mostra a razão entre o número de átomos de nitrogênio e o número de átomos de carbono.

4.2.2 Modo negativo

No espectro de massas dos íons negativos, os valores de m/z dos picos na região de 200-900 Da são exibidos, e os compostos foram detectados somente como íons de carga -1. As Figuras 18 e 19 apresentam os espectros de massas para cada uma das amostras, no modo negativo, contendo as estruturas propostas para os compostos detectados mais abundantes.

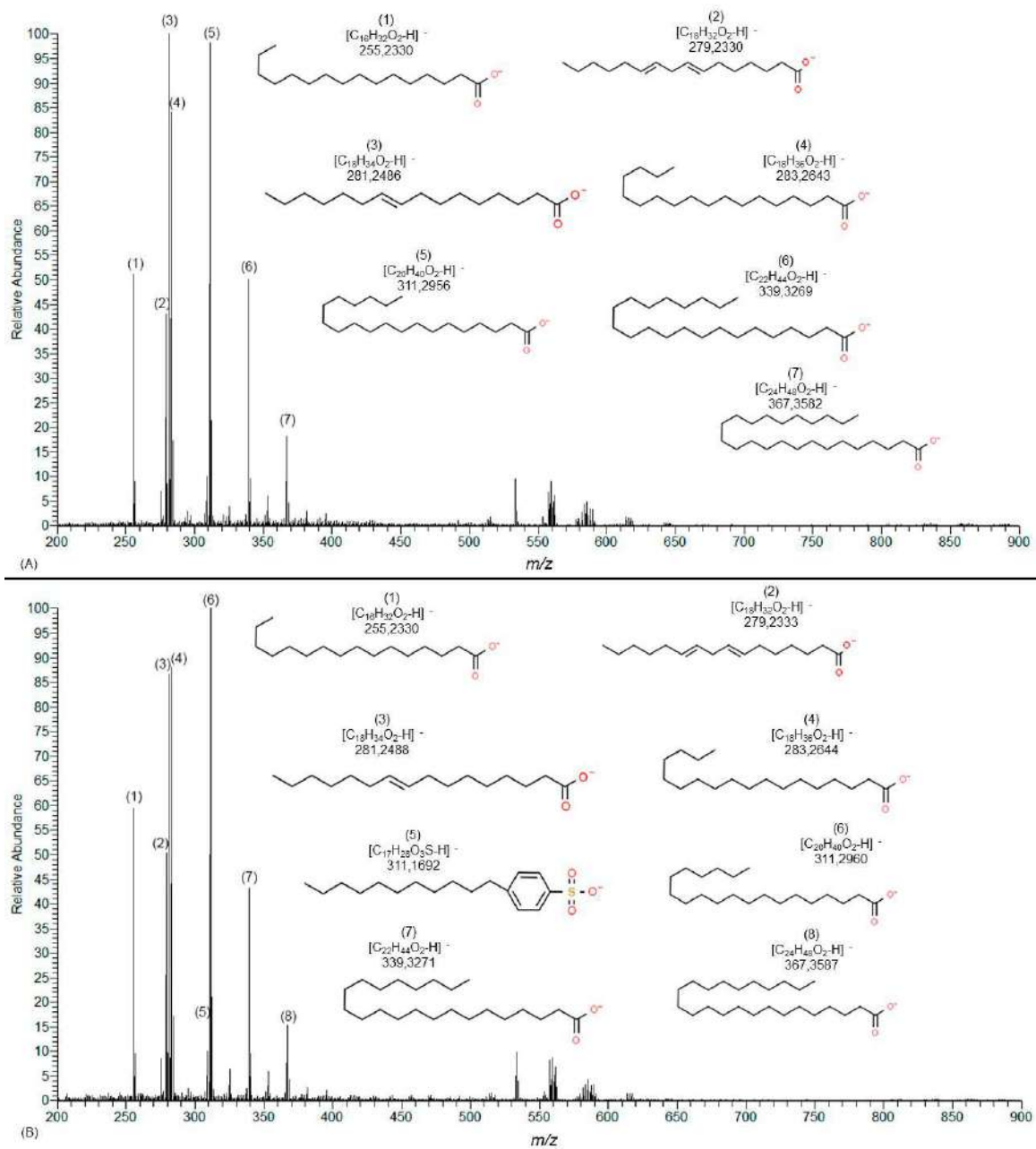


Figura 18 - Espectro de massas obtido por ESI (-) Orbitrap HRMS das substâncias orgânicas presentes nas amostras BOBC300 (A) e BOBC400 (B). As estruturas químicas foram propostas a partir da fórmula molecular gerada com a massa exata detectada.

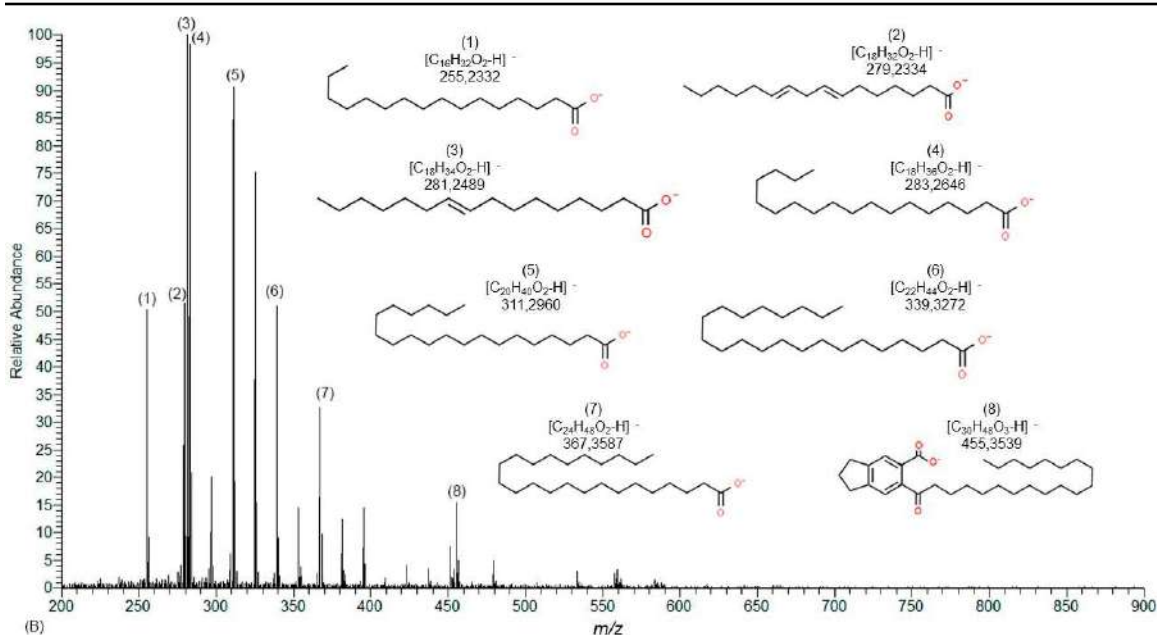
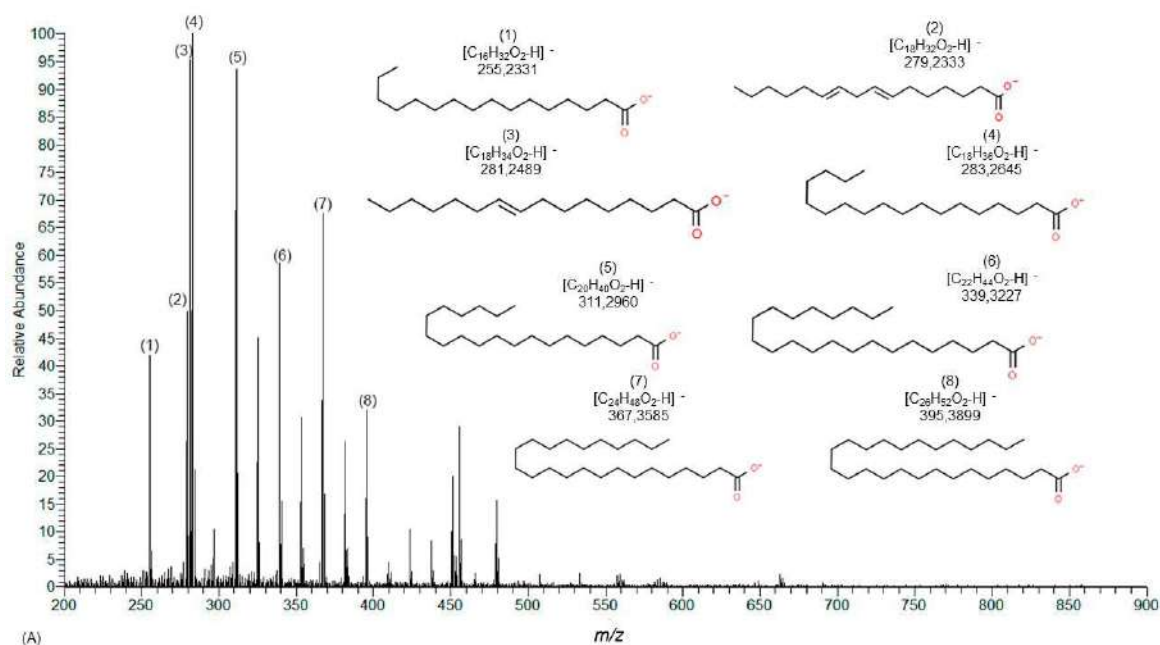


Figura 19 - Espectro de massas obtido por ESI (-) Orbitrap HRMS das substâncias orgânicas presentes nas amostras BOPC300 (A) e BOPC400 (B). As estruturas químicas foram propostas a partir da fórmula molecular gerada com a massa exata detectada.

Como pode ser visto na Figura 20, as classes mais abundantes foram O2, O3, N4, O3S e N2O6, e corresponderam em média a 94% do total de compostos detectados. A classe O2 foi grande maioria no modo negativo, representando em média 74% das amostras.

Foram detectados nas quatro amostras um total de 22 classes no modo negativo, que representaram 697 picos. Os picos das 5 classes assinaladas representaram 71% do total de picos detectados.

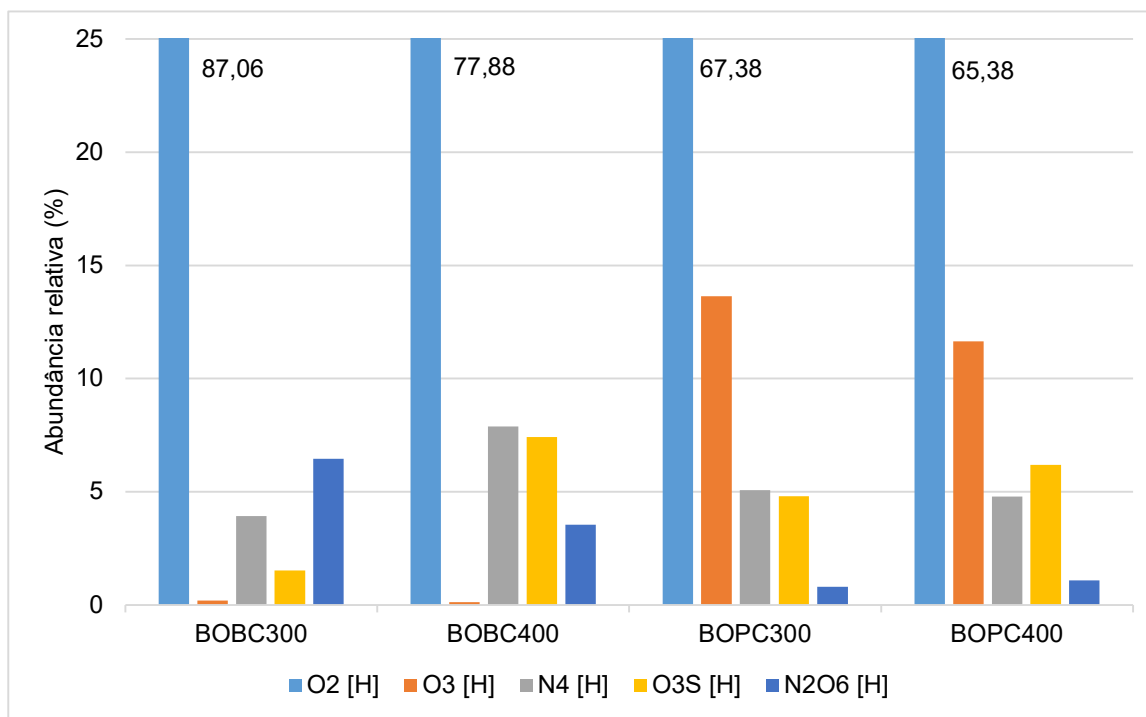


Figura 20: Distribuição da abundância relativa (%) das classes majoritárias assinaladas nos bio-óleos por ESI(-) Orbitrap HRMS. Os valores referentes à classe O2 estão representados fora de escala.

Os compostos da classe O2 que contêm DBE 1, 2 e 3 são os majoritários (84%, em média) e foram atribuídos a ácidos carboxílicos saturados e insaturados. Nos bio-óleos obtidos da borra de café foram observados compostos de DBE 4-6, 10 e 12 na classe O2. Já nos bio-óleos obtidos da palha de café foi encontrada uma faixa maior de DBE, com os valores 4, 5, 8-14. Nessa classe, em todas as amostras analisadas foram detectados compostos na faixa de 16 a 34 carbonos. Compostos de 35 carbonos foram detectados somente nos bio-óleos obtidos da borra de café.

A classe O3 foi assinalada nos bio-óleos provenientes da palha de café com alta intensidade (12,6%), nesta classe os compostos têm DBE na faixa de 1-4 e 6-14, e entre 12-30

átomos de carbonos. Já para os bio-óleos da borra de café, a classe O3 foi assinalada com baixa intensidade relativa (0,2%, em média).

A classe N2O6 é mais presente nos bio-óleos da borra de café. Nessa classe, foram detectados compostos com 29 e 31 carbonos em todas as amostras analisadas. Compostos de 33 carbonos foram detectados somente nos bio-óleos obtidos da borra de café. O DBE dos compostos dessa classe varia entre 0 e 6.

No bio-óleo da borra de café, foi detectado um aumento da presença de compostos da classe N4 com o aumento da temperatura. Nessa classe, a palha de café originou compostos com DBE 6, 7, 9-19. Por outro lado, a borra de café resultou em bio-óleos que contêm substâncias com uma faixa mais estreita de DBE, entre 9 e 14.

Todos os compostos detectados na classe O3S têm entre 16 e 19 átomos de carbonos e DBE 4. Percebe-se que abundância relativa dessa classe aumenta com a temperatura, independentemente da biomassa utilizada. Foram atribuídos ácidos sulfônicos a essa classe, compostos que tem potencial aplicação em indústrias de detergentes e surfactantes (Ivanković, 2010).

Na Figura 21 e na Figura 22 está representada a distribuição dos íons de cada amostra analisada no modo negativo. A maior concentração dos íons está na faixa de DBE entre 0 e 5 e entre 15 e 30 carbonos em todas as amostras. Os bio-óleos da palha de café (PC) apresentaram maior quantidade de íons com DBE elevado (acima de 5) em comparação com os bio-óleos da borra de café (BC), e quando comparada com a amostra BOBC300, a amostra BOBC400 teve uma maior abundância de íons com DBE acima de 5. As amostras PC tiveram perfil similar em todo o gráfico, chegando a valores de DBE próximos a 20, enquanto as amostras BC tiveram perfil similar somente na faixa de DBE abaixo de 5.

Ao analisar os diagramas de van Krevelen (Figuras 23 e 24) para os íons detectados no modo negativo, foi percebida uma distribuição de compostos mais restrita nos bio-óleos BC, tendo maior abundancia na faixa entre 0,05 e 0,15 O/C. Já os bio-óleos PC tiveram maior abundância em uma faixa mais larga, entre 0 e 0,25 O/C. Os bio-óleos BC praticamente não apresentaram íons com a razão H/C menor que 1, diferentemente dos bio-óleos PC. A amostra BOBC300 teve uma maior abundância de íons com razão O/C acima de 0,15 quando comparada com a amostra BOBC400. As amostras BOPC300 e BOPC400 tiveram distribuições similares.

Nos diagramas de van Krevelen para o nitrogênio (Figuras 25 e 26) íons foram detectados em uma faixa estrita nos bio-óleos BC, atingindo o valor máximo de 0,15 N/C. Já os bio-óleos PC apresentaram alguns íons com valores próximos de 0,3 N/C, abrangendo assim uma faixa

mais ampla. Quando comparadas as amostras de mesma biomassa, foram percebidas distribuições similares.

Como explicitado anteriormente, a maior parte dos íons detectados no modo negativo foram propostas como sendo pertencentes às classes O2 e O3 e foram atribuídas como ácidos carboxílicos. Esses compostos são importantes nas indústrias polimérica e de solventes, além de serem utilizados na indústria de combustíveis após tratamento prévio (Silva, 2017; Sáenz-Galindo et al., 2018).

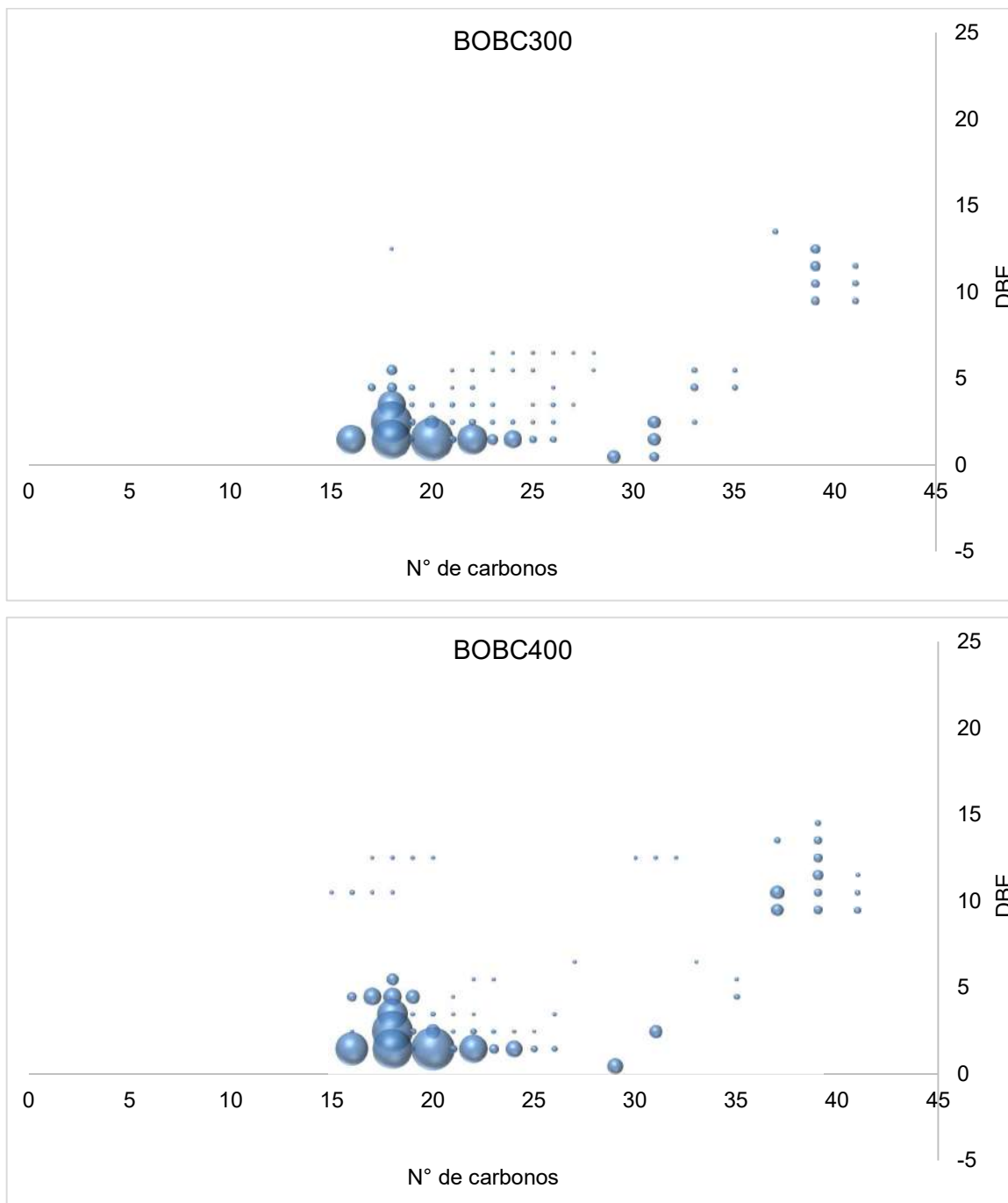


Figura 21: Gráfico de número de carbonos *versus* DBE (*double bond equivalent*) para os íons negativos das amostras BOBC300 e BOBC400.

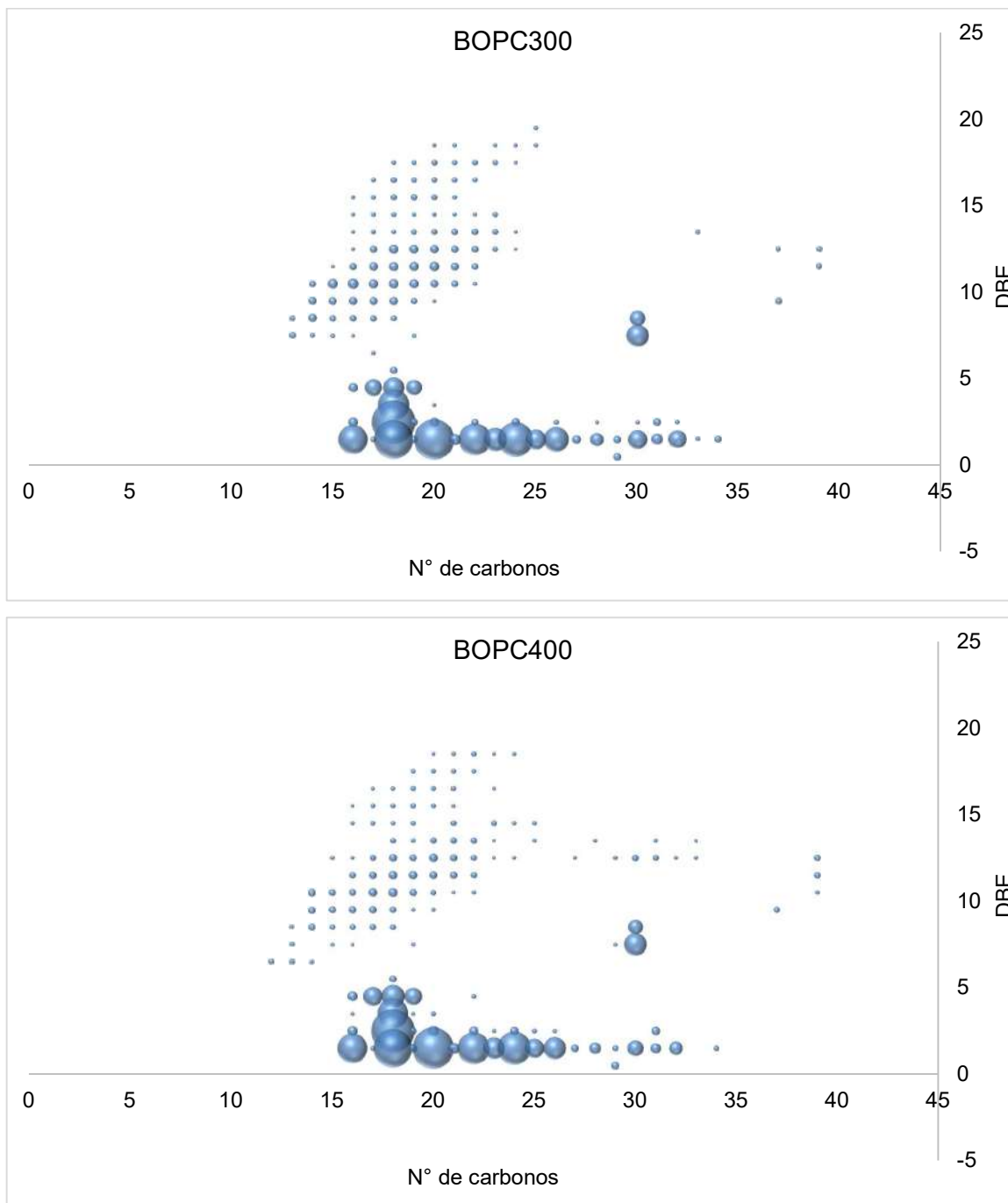


Figura 22: Gráfico de número de carbonos *versus* DBE (*double bond equivalent*) para os íons negativos das amostras BOPC300 e BOPC400.

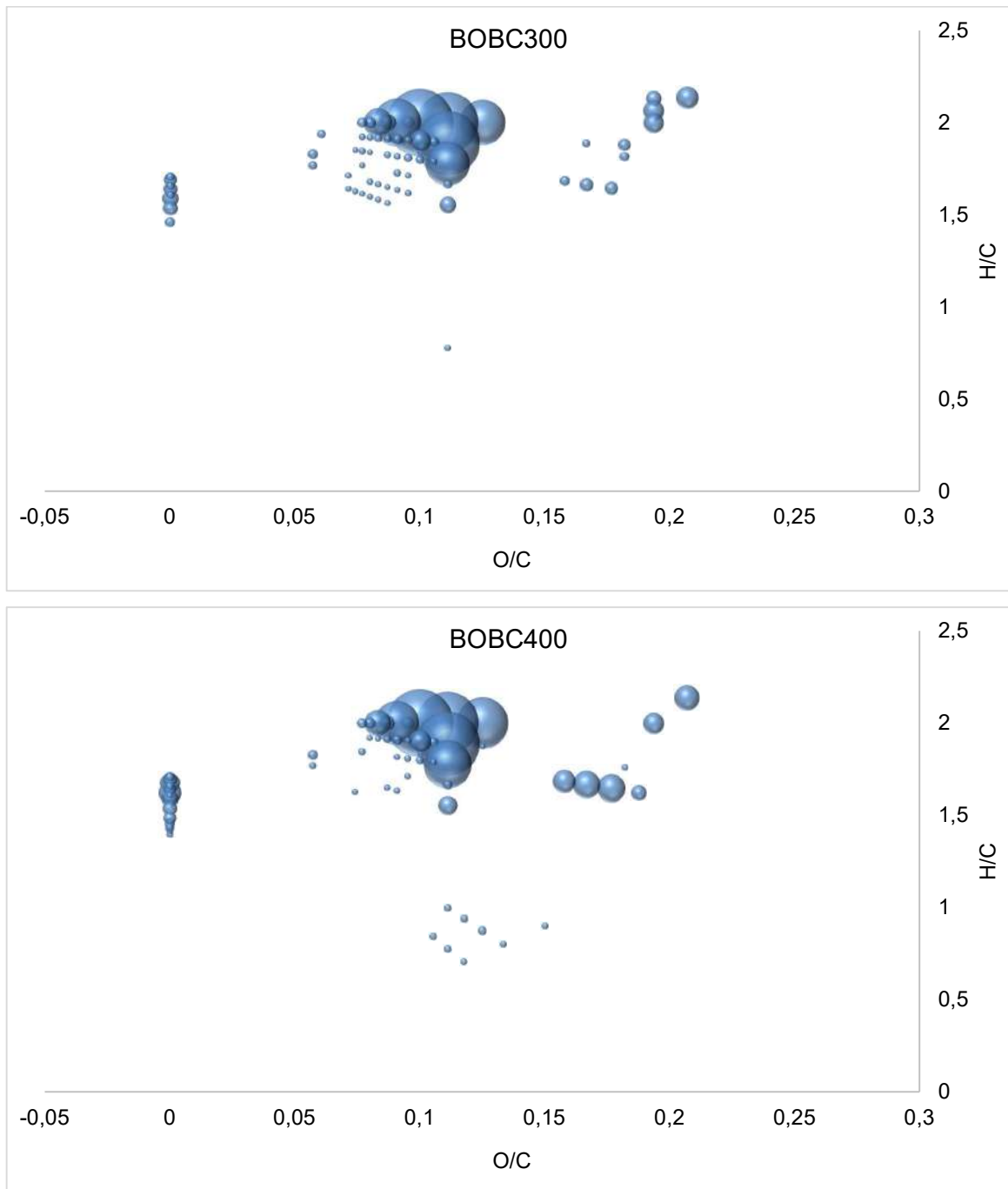


Figura 23: Diagramas de van Krevelen dos íons negativos das amostras BOBC300 e BOBC400.

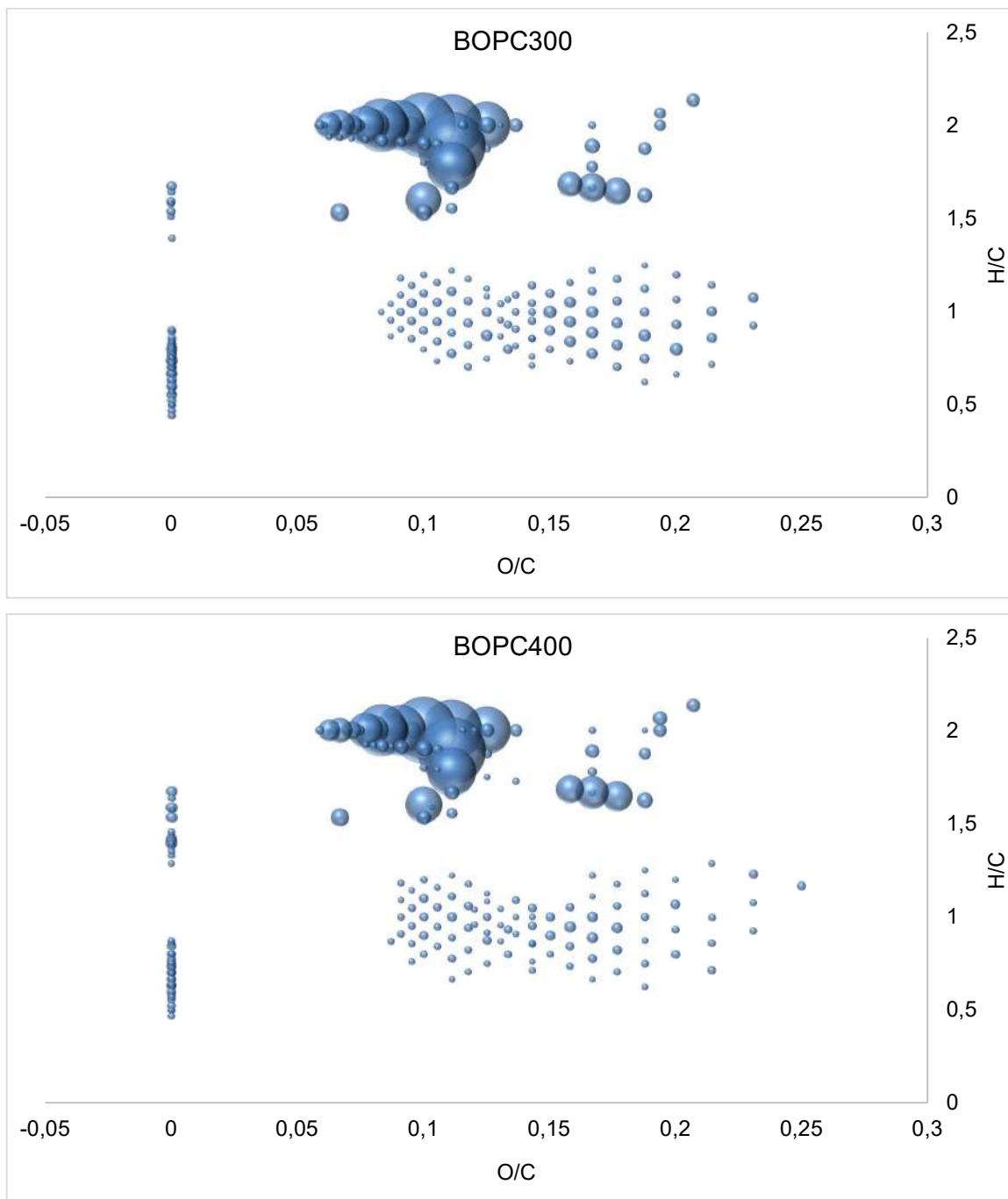


Figura 24: Diagramas de van Krevelen dos íons negativos das amostras BOPC300 e BOPC400.

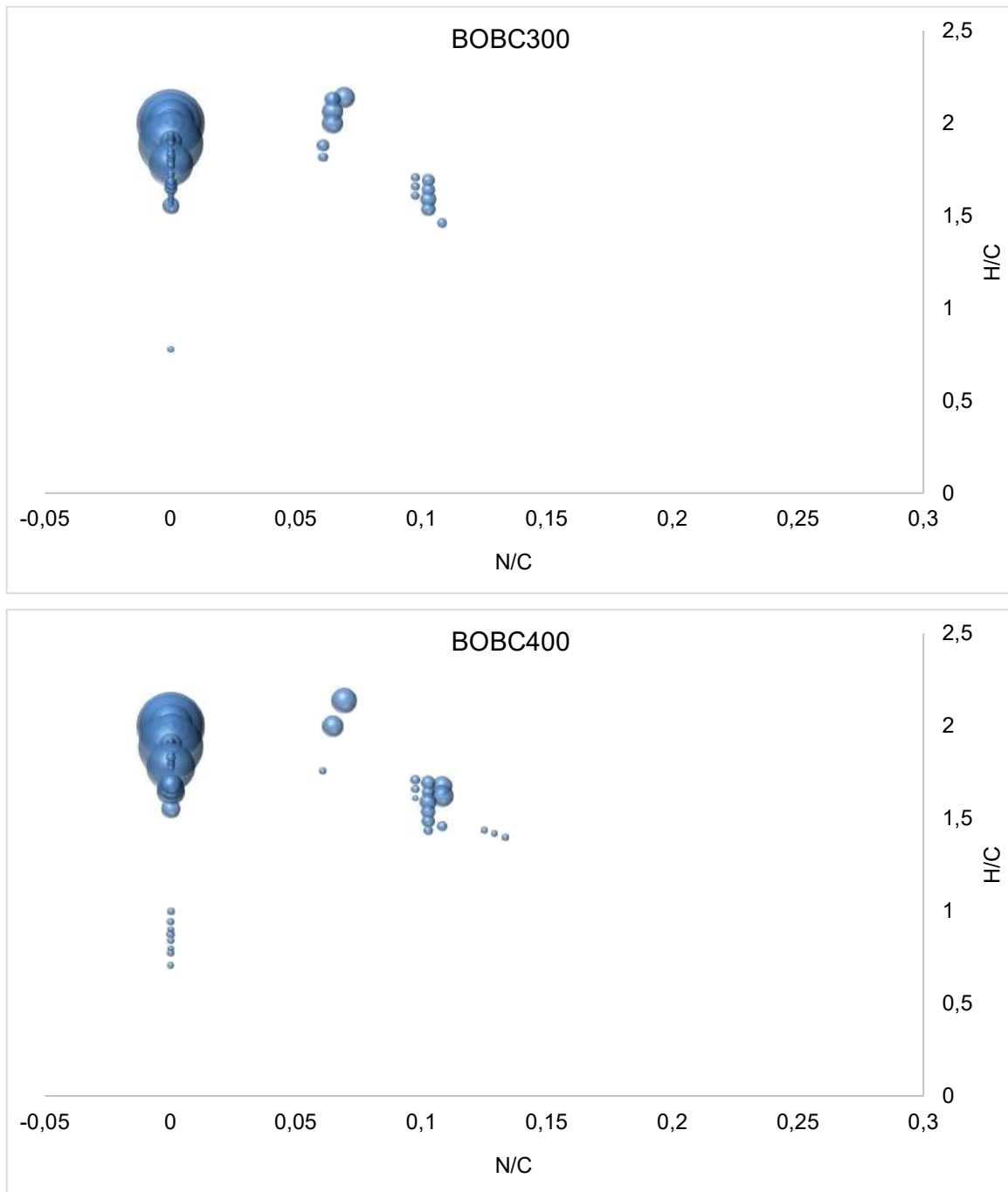


Figura 25: Diagramas de van Krevelen modificados dos íons negativos das amostras BOBC300 e BOBC400. O eixo horizontal mostra a razão entre o número de átomos de nitrogênio e o número de átomos de carbono.

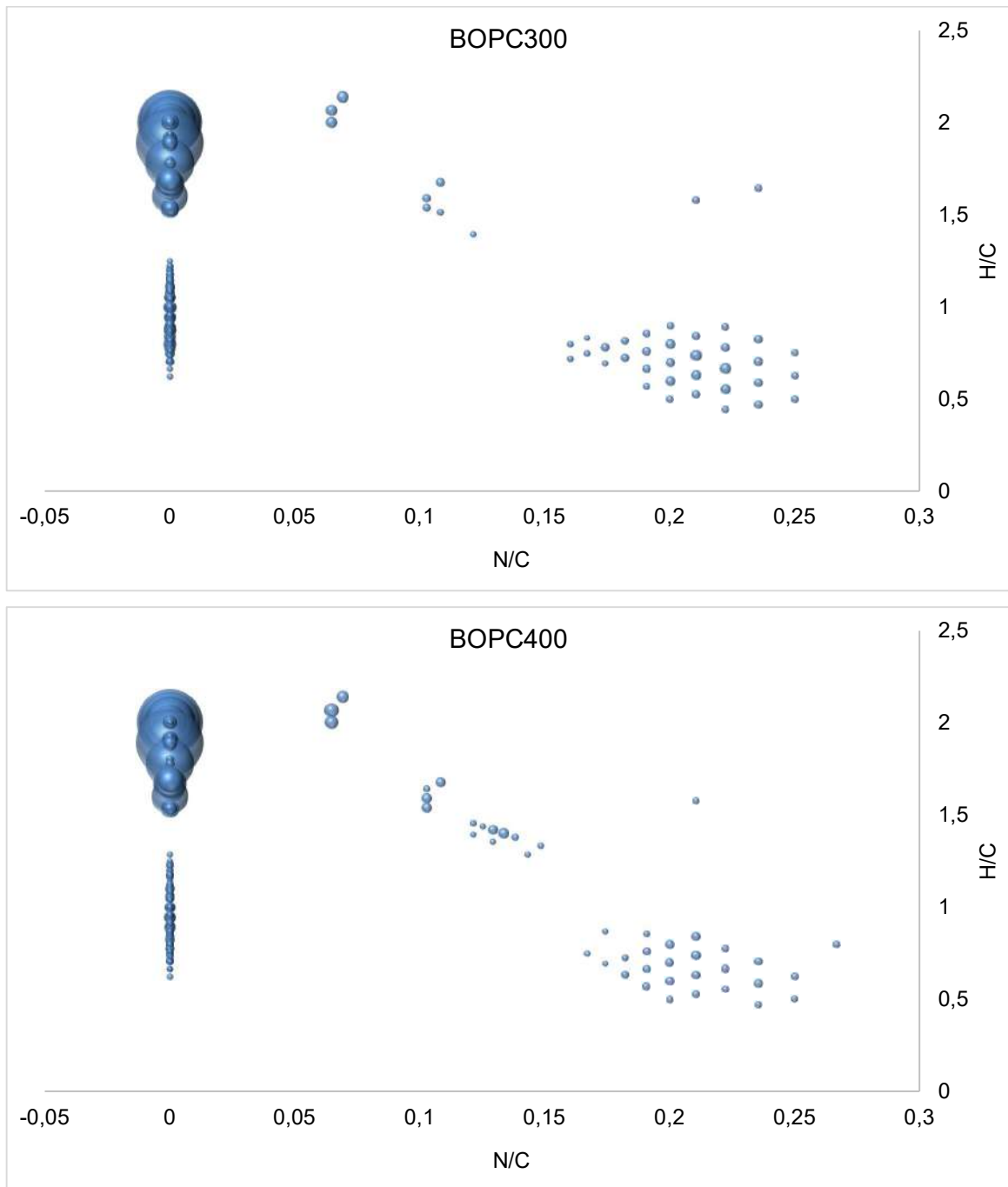


Figura 26: Diagramas de van Krevelen modificados dos íons negativos das amostras BOPC300 e BOPC400. O eixo horizontal mostra a razão entre o número de átomos de nitrogênio e o número de átomos de carbono.

5 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos no presente trabalho, a maior diferença entre a aplicação da borra de café e da palha de café como biomassa no processo de pirólise foi o rendimento de obtenção dos bio-óleos, com a borra de café, proporcionando um rendimento três vezes e meia maior em comparação com a palha de café. Já a variação de temperatura em 100 °C não causou diferença significativa no rendimento de bio-óleo, sendo a temperatura de 300 °C a melhor escolha energética. A composição dos bio-óleos se diferencia mais fortemente no espectro de massas no modo negativo de análise. A classe O2 foi a mais abundante nos produtos obtidos, a biomassa da borra de café gerou bio-óleos com maior abundância de compostos dessa classe, assim como de compostos da classe N2O6. Por outro lado, a classe O3 é praticamente exclusiva dos bio-óleos originados pela palha de café. A temperatura influenciou na composição do produto final. Nos bio-óleos submetidos à temperatura de 400 °C foi notada uma redução da abundância relativa de compostos das classes N2O, NO, O2 e O3. Por outro lado, houve um aumento na presença das classes O3S e N3. Os compostos mais abundantes no espectro de massas no modo positivo foram propostos como heterocíclicos aromáticos nitrogenados em sua maioria, e podem ter aplicação como solventes, inibidores de corrosão ou em produtos agroquímicos. O grupo O2 com maior abundância no espectro de massas no modo negativo foi proposto como ácidos carboxílicos, importantes nas indústrias polimérica e de solventes. Podem ser empregados também na indústria de combustíveis, após submissão a reações de esterificação e tratamento posterior. Em geral, os produtos obtidos apresentam compostos com ampla variedade de funções químicas, representando potencial em outras áreas, como de surfactantes por exemplo.

6 REFERÊNCIAS

ABIC – Associação Brasileira da Indústria do Café. O café brasileiro na atualidade Disponível em: <https://www.abic.com.br/o-cafe/historia/o-cafe-brasileiro-na-atualidade-2/>. Acesso em: 31 de março de 2020.

Adams, P., Bridgwater, T., Lea-Langton, A., Ross, A., Watson, I. Chapter 8 -Biomass Conversion Technologies. *Greenhouse Gas Balances of Bioenergy Systems* 2018, p. 107–139.

Anca-Couce, A. Reaction mechanisms and multiscale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science* 2016, v. 53, p. 41–79.

ASTM D7544-12, Standard Specification for Pyrolysis Liquid Biofuel. ASTM International, West Conshohocken.; PA, 2017, DOI: 10.1520/D7544-12.

Barreto, S. M.; Marvila, B. L.; Schroeder, P.; Romeiro, G. A.; Nascimento, B. P.; Figueiredo, M. K-K.; Utilização do bio-carvão de pirólise da borra do café. 39a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química: Criar e Empreender, 2016.

Ben, H; Ragauskas, A. J. Comparison for the compositions of fast and slow pyrolysis oils by NMR characterization. *Bioresource Technology* 2013, v. 147, p. 577-584.

Bispo, M. D.; Barros, J. A. S.; Tomasini, D.; Primaz, C.; Caramão, E. B.; Dariva, C.; Krause, L. C. Pyrolysis of agroindustrial residues of coffee, sugarcane straw and coconut-fibers in a semi-pilot plant for production of bio-oils: Gas chromatographic characterization. *J. Earth Sci. Eng.* v. 6, p. 235-244, 2016.

Bridgwater, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy* 2012, v. 38, p. 68-94.

Cangussu, L.B.; Melo, J.C.; Franca, A.S.; Oliveira, L.S. Chemical Characterization of Coffee Husks, a By-Product of *Coffea arabica* Production. *Foods* 2021, v. 10, p. 3125.

Dhyani, V., Bhaskar, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy* 2018, v. 129, part B, p. 695-716.

Djokic, M. R.; Van, G. K. M.; Dijkmans, T.; Yildiz, G.; Prins, W.; Marin, G. B. Quantitative analysis of crude and stabilized bio-oils by comprehensive two-dimensional gas-chromatography. *Journal of Chromatography A* 2012, v. 1257, p. 131–140.

Doumer, M. E. et al. Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2015, v. 113, p. 434–443.

Durán, C.A.A., Tsukui, A., Santos, F.K.F; Martinez, S.T.; Bizzo, H.R.; Rezende, C.M. Café: Aspectos Gerais e seu Aproveitamento para além da Bebida. *Revista Virtual de Química* 2017, v. 9(1), p. 107-134.

Esquivel, P., Jiménez, V.M. Functional properties of coffee and coffee by-products. *Food Research International* 2012, v. 46 (2), p. 488-495.

Figueiredo, M. K. –K.; Romeiro, G. A.; d’Avila, L. A.; Damasceno, R. N.; Franco, A. P. The isolation of pyrolysis oil from castor seeds via a Low Temperature Conversion (LTC) process and its use in a pyrolysis oil–diesel blend. *Fuel* 2009, v. 88, p. 2193-2198.

Ibrahim, I.; Yunus, S.; Hashim, A. Relative Performance of Isopropylamine, Pyrrole and Pyridine as Corrosion Inhibitors for Carbon Steels in Saline Water at Mildly Elevated Temperatures. *International Journal of Scientific and Engineering Research*, v. 4, i. 2, 2013.

Ivanković, T.; Hrenović, J. Surfactants in the Environment. *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*, v.61, p. 95-110, 2010.

Karmee, S.K. A spent coffee grounds based biorefinery for the production of biofuels, biopolymers, antioxidants and biocomposites. *Waste management* 2018, v. 72, p. 240-254.

Kim, S.; LEE, N.; Lee, S. W.; Kim, Y. T.; Lee, J. Upcycling of waste teabags via catalytic pyrolysis in carbon dioxide over HZSM-11, *Chemical Engineering Journal*, v. 412, n. January, p. 128626, 2021.

Knothe, G.; Gerpen, J. V. *Analysing biodiesel: the biodiesel handbook*. Illinois: AOCS Publishin, 2005.

Kovalcik, A., Obrucaa, S., Marovaa, I. Valorization of spent coffee grounds: A review. *Food and Bioproducts Processing* 2018, v. 110, p. 104–119.

Krause, M. C.; Moitinho, A. C.; Ferreira, F. R.; Souza, R. L. D.; Krause, L. C.; Caramão, E. B. Production and characterization of the bio-oil obtained by the fast pyrolysis of spent coffee grounds of the soluble coffee industry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 30, p. 1608-1615, 2019.

Lanças, F. M. A. Cromatografia Líquida Moderna e a Espectrometria de Massas: finalmente “compatíveis”? *Scientia Chromatographica*, v. 1, n. 2, p. 35-61, 2009.

Mohan, D.; Pittman Jr, C. U.; Steele; P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, v. 20, p. 848-889, 2006.

Moraes, M. S. A. Avaliação da composição química de bio-óleos de pirólise de diferentes biomassas utilizando a cromatografia gasosa monodimensional e a bidimensional abrangente.

Tese (doutorado). Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

Mussatto, S.I.; Machado, E.M.S.; Martins, S.; Teixeira, J.A. Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. *Food and Bioprocess Technology* 2011, v. 4, p. 661–672.

Nunes, V. O. Caracterização química molecular por cromatografia gasosa bidimensional abrangente e espectrometria de massas de alta resolução de bio-óleos de pirólise branda de torta de sementes de frutas tropicais brasileiras: bocaiúva e graviola. Dissertação (mestrado), Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018.

Pomerantz, A. E.; Mullins, O. C.; Paul, G.; Ruzicka, J.; Sanders, M. Orbitrap Mass Spectrometry: A proposal for routine analysis of nonvolatile components of petroleum. *Energy & Fuels* 2011, v. 25, p. 3077–3082.

Pontes, N. S. Caracterização química de bio-óleos e produtos de coprocessamento de cargas de petróleo: GC×GC-TOFMS e Orbitrap-MS. Dissertação (mestrado), Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019.

Primaz, C.T., Schena, T., Lazzari, E., Caramão, E.B., Jacques, R.A. Influence of the temperature in the yield and composition of the bio-oil from the pyrolysis of spent coffee grounds: Characterization by comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Fuel* 2018, v. 232, p. 572–580.

Primaz, C. T. Caracterização dos compostos presentes no bio-óleo obtido a partir da pirólise da borra residual de café. Dissertação (mestrado), Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

Qing, M.; Long, Y.; Liu, L.; Yi, Y.; Li, W.; He, R.; Yin, Y.; Tian, H.; He, J.; Cheng, S.; Xiang, J. Pyrolysis of the food waste collected from catering and households under different temperatures: Assessing the evolution of char structure and bio-oil composition. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2022, v. 164, p. 105543.

Romeiro, G. A.; Salgado, E. C.; Silva, R. V. S.; Figueiredo, M. K-K.; Pinto, P. A.; Damasceno, R. N. A study of pyrolysis oil from soluble coffee ground using low temperature conversion (LTC) process. *Journal Analytical and Applied Pyrolysis* 2012, v. 93, p. 47–51.

Sáenz-Galindo, A.; López-López, L. I.; Cruz-Duran, F. N.; Castañeda-Facio, A. O.; Ramírez-Mendoza, L. A.; Córdova-Cisneros, K. C.; Loera-Carrera, D. Applications of Carboxylic Acids in Organic Synthesis, Nanotechnology and Polymers. *Carboxylic Acid - Key Role in Life Sciences*, 2018.

Shah, Z.; Cataluña Vesés, R.; Aguilhera, R. A.; Silva, R. D. Bio-oil production from pyrolysis of coffee and eucalyptus sawdust in the presence of 5% hydrogen. *International Journal of Engineering Research and Science*. Bikaner. v. 2, no. 5, p. 34-42, 2016.

Silva, R. V. S.; Romeiro, G. A.; Veloso, M. C. C.; Figueiredo, M. K-K.; Pinto, P. A.; Ferreira, A. F.; Gonçalves, M. L. A.; Teixeira, A. M.; Damasceno, R. N. Fractions composition study of the pyrolysis oil obtained from sewage sludge treatment plant. *Bioresource Technology* 2012, v. 103 (1), p. 459-465.

Silva, R. V. S. Pirólise da torta da mamona – produção de carvão ativado e óleo hidrotratado. Tese (doutorado), Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2014.

Silva, R. V. S.; Casilli, A.; Sampaio, A. L.; Ávila, B. M. F.; Veloso, M. C. C.; Azevedo, D. A.; Romeiro, G. A. The analytical characterization of castor seed cake pyrolysis bio-oils by using comprehensive GC coupled to time of flight mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2014, v. 106, p. 152–159.

Silva, R. V. S.; Tessarolo, N. S.; Pereira, V. B.; Ximenes, V. L.; Mendes, F. L.; DE Almeida, M. B. B.; Azevedo, D. A. Quantification of real thermal, catalytic, and hydrodeoxygenated bio-oils via comprehensive two-dimensional gas chromatography with mass spectrometry. *Talanta* 2017, v. 164 p. 626-635.

Silva, R. V. S.; Pereira, V. B.; Stelzer, K. T.; Almeida, T. A.; Romeiro, G. A.; Azevedo, D. A. Comprehensive study of the liquid products from slow pyrolysis of crambe seeds: Bio-oil and organic compounds of the aqueous phase. *Biomass and Bioenergy* 2019, v.123, p. 78-88.

Tessarolo, N. S.; Santos, L. R. M.; Silva, R. S. F.; Azevedo, D. A. Chemical characterization of bio-oils using comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 2013, v. 1279, p. 68-75.

Tessarolo, N.S.; Silva, R.C.; Vanini, G.; Pinho, A.; Romão, W.; Castro, E.V.R.; Azevedo, D.A. Assessing the chemical composition of bio-oils using FT-ICR mass spectrometry and comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry. *Microchemical Journal* 2014, v. 117, p. 68–76.

Tessarolo, N. S.; Silva, R. V. S.; Vanini, V.; Casilli, A.; Ximenes, V. L.; Mendes, F. L.; Pinho, A. R.; Romão, W.; Castro, E. V. R.; Kaiser, C. R.; Azevedo, D. A. Characterization of thermal and catalytic pyrolysis bio-oils by high-resolution techniques: ¹H NMR, GC×GC-TOFMS and FT-ICR MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2016, v. 117, p. 257-267.. 78-88.

Toda, T.; Rodrigues, C. E. C. Caracterização química e morfológica de resíduo da indústria do café solúvel. Anais do simpósio latino americano de ciência dos alimentos, Campinas, 2017.

Vardon, D. R.; Moser, B. R.; Zheng, W.; Witkin, K.; Evangelista, R. L.; Strathmann, T. J.; Rajagopalan, K.; Sharma, B. K. Complete Utilization of Spent Coffee Grounds To Produce Biodiesel, Bio-Oil, and Biochar. ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2013, v. 1, p. 1286–1294.

Venturim, J. B. Gestão de resíduos orgânicos produzidos no meio rural: o caso do beneficiamento do café. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2002.

Wang, S., Daí, G. Yang, H., Luo, Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. Progress in Energy and Combustion Science 2017, v. 62, p. 33-86

Zhang, Q.; Chang, J.; Wang, T. Xu, Y. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. Energy Conversion and Management 2007, v. 48, p. 87-92.