

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**PIRÓLISE DA CASCA DE ARROZ: ATIVAÇÃO QUÍMICA DO PRODUTO SÓLIDO  
OBTIDO E UTILIZAÇÃO COMO MATERIAL ADSORVENTE NA EXTRAÇÃO EM  
FASE SÓLIDA (SPE)**

**ENELISE SCAPIN**

**Dissertação de Mestrado**

Porto Alegre, outubro de 2016

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**PIRÓLISE DA CASCA DE ARROZ: ATIVAÇÃO QUÍMICA DO PRODUTO SÓLIDO  
OBTIDO E UTILIZAÇÃO COMO MATERIAL ADSORVENTE EM EXTRAÇÃO DE  
FASE SÓLIDA (SPE)**

**Enelise Scapin**

Dissertação realizada sob a orientação da Prof.<sup>a</sup>  
Dr<sup>a</sup> Rosângela Assis Jacques, apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos  
Materiais da Universidade Federal do Rio Grande  
do Sul em preenchimento parcial dos requisitos  
para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos  
Materiais.

Porto Alegre, outubro de 2016

## **DEDICATÓRIA**

Quando se vence uma etapa tão importante e desejada como esta é impossível dedicar apenas a uma pessoa, pois só cheguei até aqui porque todos estavam comigo me ajudando, me apoiando de maneiras diferentes, de maneiras especiais de cada um ser.

Mas dedico esta conquista em especial a minha filha Helena, meu amor maior, minha vida, meu tudo.

Filha, te agradeço por ter sido carinhosa, meiga, paciente, alegre, companheira, incentivadora para que a mamãe não desistisse.

Realizei um sonho e este foi com você e para você.

Desculpa pelos momentos em que não pude estar presente por inteiro, por me afastar de ti por algumas horas enquanto você bebezinha ficava na escolinha, mas tentei fazer cada momento o mais intenso possível para jamais esquecer cada fase que se desenvolvia em você e se tornava uma criança cada vez mais linda e amável.

Fica aqui um recadinho para ti meu amor: AMO-TE ACIMA DE TUDO.

*“É justamente a possibilidade de realizar  
um sonho que torna a vida interessante”*

*Paulo Coelho (O Alquimista)*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a deus e a mãe, rainha e vencedora três vezes admirável de schoenstatt por toda sua proteção.

Agradeço a minha mãe e ao pai, pelo grande apoio e incentivo em todos os momentos;

Ao meu marido e companheiro Alexandre Dias Lopes pelo grande apoio, paciência, que sempre me amparou e me energizou com a força do seu amor: essa vitória é nossa.

Á minha irmã Elisandra e ao meu cunhado Denilson Kulman por toda força e carinho mesmo distante.

Á minha vó Graciosa Stefanello Scapin, pelo amparo, por ser modelo de vida e de amor.

Ao meu avô Vitorino Scapin (*in memoriam*), pela sua simplicidade, alegria, simpatia força me fez sempre acreditar que podemos superar momentos difíceis. Onde quer que você esteja sei que olhas, protege e torces por mim.

Ao meu sogro e minha sogra pelo carinho e por acreditarem em mim.

Aos amigos Clóvis e a Débora que ajudaram em todos os momentos e se fizeram presentes nas maiores dificuldades enfrentadas durante este período.

Aos meus cunhados Mariana e Fernando juntamente com meus sobrinhos Diogo e Amanda pelo apoio, acolhimento e amizade.

Aos amigos do mestrado por todo apoio e amizade.

Á Prof<sup>a</sup>. Dra. Elina Bastos Caramão e Cláudia Alcaraz Zini pela atenção e colaboração.

Á Prof<sup>a</sup>. Dra. Rosângela Jacques por me acolher no laboratório e confiar em mim, pela sua orientação, respeito e pelos seus ensinamentos que levarei para vida toda. Obrigada professora por ser além de orientadora, uma amiga, mãe e incentivadora.

Ao Prof. Dr. Edilson, por toda ajuda na realização deste trabalho.

Ao Allan, colega e amigo pela grande ajuda e amizade.

Aos ICs Aline e Mateus pela dedicação e comprometimento.

Agradeço a todos os colegas e amigos do grupo de pesquisa LAAO que de uma forma ou de outra contribuíram diariamente para o andamento do meu trabalho, em especial a minha colega Dra. Bruna

Á colega de laboratório Dra. Gabriela Maciel, por toda a sua ajuda, conhecimento e apoio.

Aos meus amigos, que sempre se fazem presente.

Á Universidade Federal do Rio Grande do Sul e aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais pela contribuição à minha formação.

Aos professores membros da Banca de Avaliação deste trabalho por aceitarem o convite e suas valiosas contribuições. Ao CNPq e a CAPES, pelo financiamento.

## **PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA**

### **Artigos completos submetidos para publicação:**

Enelise Scapin, Gabriela Pereira da Silva Maciel, Allan dos S. Polidoro, Bruna Onorevoli, Débora Tomasini, Eliane Lazzari, Mateus Schein, Bruna Bernar Dias, Edilson Benvenuti, Elina B. Caramão, Rosângela A. Jacques; **Chemical activation of biochar obtained from pyrolysis of rice husk and use as a sorbent for solid phase extraction (SPE); Journal Analytical and Applied Pyrolysis**

### **Resumos em eventos:**

Enelise Scapin, Eliane Lazzari, Allan dos Santos Polidoro, Carmem Tatiane Primaz, Mateus Schien, Pedro José Sanches Filho, Rosângela Assis Jacques, Elina Bastos Caramão; **Chromatographic characterization of bio-oil from the pyrolysis of rice husk**; XVI Latin-American Congress on Chromatography (XVI COLACRO) & 9 th National Meeting on Chromatography (9ENC), at the Faculty of Sciences of the University of Lisbon from 5 th to 9 th January, 2016.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XI
RESUMO .....	XIII
1. INTRODUÇÃO .....	2
1.1. OBJETIVOS .....	3
1.1.1. Objetivo Geral.....	3
1.1.2. Objetivos Específicos .....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. BIOMASSA.....	5
2.1.1 Celulose .....	6
2.1.2. Casca de Arroz .....	8
2.2. CONVERSÃO DA BIOMASSA.....	10
2.2.1. Pirólise .....	10
2.2.1.1. Bio-óleo.....	12
2.2.1.2. Fração Aquosa (FA).....	14
2.2.1.3. Carvão e Cinzas.....	14
2.2.1.3.1. Características da Cinza da Casca de Arroz.....	15
2.3. ADSORÇÃO e ADSORVENTES .....	16
2.4. CARVÃO ATIVADO .....	18
2.4.1. Processos de Produção de Carvão Ativado.....	20
2.4.1.1. Processo de Ativação Física .....	20
2.4.1.2. Processo de Ativação Química .....	20
2.5. PRINCIPAIS TÉCNICAS DE ANÁLISE DE BIOMASSAS, BIO-ÓLEOS, FASE AQUOSA E RESÍDUO-SÓLIDO.....	21
2.6. EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE) .....	23
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	26
3.1. MATERIAIS .....	26
3.1.1. Amostras.....	26
3.1.2. Reagentes, Solventes e Padrões.....	26
3.2. PROCESSO DE PIRÓLISE .....	27
3.2.1. Isolamento da Fração Orgânica dos Bio-Óleos .....	30
3.3. PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO .....	31



<b>3.4. CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO .....</b>	<b>32</b>
<b>3.5. EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA .....</b>	<b>32</b>
<b>3.6. ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS .....</b>	<b>33</b>
<b>3.6.1. Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente .....</b>	<b>33</b>
<b>3.6.1.1. Tratamento de Dados .....</b>	<b>34</b>
<b>3.6.2. HPLC( Cromatografia Líquida de Alta Eficiência).....</b>	<b>35</b>
<b>3.6.2.1. Amostras.....</b>	<b>35</b>
<b>3.6.2.2. Validação do Método.....</b>	<b>36</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>39</b>
<b>4.1. PIRÓLISE DA CASCA DE ARROZ .....</b>	<b>39</b>
<b>4.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA POR CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM ANALISADOR QUADRUPOLAR .....</b>	<b>39</b>
<b>4.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO – BRUNNAUER-EMMET-TELLER (BET) .....</b>	<b>47</b>
<b>4.4. ANÁLISE QUALITATIVA E QUANTITATIVA POR HPLC-PDA.....</b>	<b>52</b>
<b>4.5. Carvão ativado aplicada à SPE para remoção de compostos de fase aquosa....</b>	<b>55</b>
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>59</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>62</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estrutura da celulose, formada por unidades de celobiose. Adaptado de Pao, 2013. <sup>[35]</sup> .....	7
<b>Figura 2.</b> Alguns constituintes da hemicelulose. Adaptado de Mohan, 2006. <sup>[34,36]</sup> .....	7
<b>Figura 3.</b> Estrutura da lignina com monômeros precursores em destaque. Adaptado de Mohan, 2006. <sup>[34]</sup> .....	8
<b>Figura 4.</b> Produção de arroz em 2016 no Brasil. <sup>[40]</sup> .....	9
<b>Figura 5.</b> Aplicações da cinza da casca de arroz.....	10
<b>Figura 6.</b> Esquema clássico das etapas do processo de extração em fase sólida. <sup>[120]</sup> .....	24
<b>Figura 7.</b> Reator de pirólise utilizado para o procedimento de pirólise neste trabalho. Esquema completo do reator de pirólise rápida e suas conexões.....	28
<b>Figura 8.</b> Partes do reator de quartzo (da esquerda para a direita): parte externa (entrada do gás inerte), compartimento da amostra e compartimento do termopar.	29
<b>Figura 9.</b> Representação do produto líquido coletado no frasco.....	30
<b>Figura 10.</b> Representação do produto líquido na parte interna do condensador. ....	30
<b>Figura 11.</b> Forno Horizontal utilizado neste estudo.....	31
<b>Figura 12.</b> Carvão ativado antes da lavagem. ....	32
<b>Figura 13.</b> <i>Manifold</i> utilizado no processo de extração em fase sólida. ....	33
<b>Figura 14.</b> Resultado da análise da fração orgânica do bio-óleo proveniente da pirólise da CA por GCxGC/qMS, expresso na forma de diagrama de cores. ....	40
<b>Figura 15.</b> Distribuição das classes de compostos em termos de volume percentual obtidos na análise da fração orgânica do bio-óleo pirolítico da casca de arroz por GCxGC/qMS. ....	46
<b>Figura 16.</b> Distribuição semi-quantitativa dos 13 compostos majoritários (volume percentual superior a 1% na amostra) identificados na fração orgânica do bio-óleo pirolítico da casca de arroz por GCxGC/qMS. ....	47
<b>Figura 17.</b> Isoterma de adsorção de N <sub>2</sub> para o produto sólido não ativado e para o carvão ativado a 800°C e diferentes razões mássicas de agente ativante.....	49
<b>Figura 18.</b> Análise estrutural para carvão ativado a 800 e 900 °C/ 1:3.....	50
<b>Figura 19.</b> BJH tamanho dos poros e distribuição. ....	51
<b>Figura 20.</b> DFT distribuição de tamanho de poros.....	51

**Figura 21.** Cromatograma a 280 nm para a fase aquosa de casca de arroz (FA), com o espectro de absorção para o resorcinol **(a)**, FA após o procedimento de SPE **(b)**, e extrato de metanol, depois da remoção de compostos **(c)**..... 52

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela I.</b> Tipos de pirólise com condições operacionais típicas e produtos majoritários. Adaptado de Mohan, 2006 e Huber, 2006. <sup>[24,34]</sup> .....	11
<b>Tabela II.</b> Diferenças entre a Quimiosorção e a Fisiosorção. <sup>[85-88]</sup> .....	17
<b>Tabela III.</b> Resultados das análises por GCxGC/qMS do bio-óleo obtido a partir da pirólise da casca de arroz.....	41
<b>Tabela IV:</b> Distribuição qualitativa e semi-quantitativa das classes de compostos identificados na amostra de fração orgânica de bio-óleo da casca de arroz analisada por GCxGC/qMS. ....	45
<b>Tabela V:</b> Área de superfície e volume de poros do produto sólido não ativado e do carvão ativado .....	49
<b>Tabela VII:</b> Parâmetros analíticos de validação e concentrações dos compostos identificados.....	54

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

**BET:** Brunauer Emmet Teller

**BJH:** do inglês *Barret, Joyner e Halenda*

**CA:** Casca de arroz.

**CAG:** Carvão Ativado Granular.

**CAP:** Carvão em Pó.

**CCA:** Cinza da casca de arroz.

**DCM:** Diclorometano

**DFT:** Teoria de Densidade Funcional

**DRX:** Difração de raio X (do inglês *X-Ray Diffraction*).

**ETAs:** Estação de Tratamento de Afluentes.

**FA:** Fase aquosa.

**FT-IR:** Infravermelho com transformada de Fourier (do inglês *Fourier Transform-Infrared*).

**GC:** Cromatografia gasosa (do inglês *Gas Chromatography*).

**GPC:** Cromatografia de permeação em gel (do inglês *Gel Permeation Chromatography*).

**HPLC:** Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês *High Performance Liquid Chromatography*).

**IBGE:** Instituto Brasileiro de Geografia e Estatísticas.

**IRGA:** Instituto Rio Grandense do Arroz.

**IUPAC:** União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*).

**LLE:** Extração líquido-líquido.

**LTPRI:** Índice de retenção por programação linear de temperatura.

**LTPRI<sub>exp</sub>:** Índice de retenção obtido experimentalmente.

**LTPRI<sub>lit</sub>:** Índice de retenção descrito na literatura.

**1<sub>tR</sub>:** Tempo de retenção na primeira dimensão cromatográfica.

**2<sub>tR</sub>:** Tempo de retenção na segunda dimensão cromatográfica.

**LC/ESI-MS:** Cromatografia líquida associada a espectrômetro de massas com ionização por eletronebulização (do inglês *Liquid Chromatography/Eletrospray Ionization - Mass Spectrometry*).

**m/z:** Razão massa/carga.

**MEV:** Microscopia eletrônica por varredura (do inglês *Scanning Electron Microscopy*).

**RMN:** Ressonância magnética nuclear (do inglês *Nuclear Magnetic Resonance*).

**SPE:** Extração em fase sólida (do inglês *Solid-phase extraction*).

**TGA:** Análise termogravimétrica (do inglês *Thermogravimetric Analysis*).

## RESUMO

Atualmente existe um número crescente de estudos acerca da transformação de resíduos agroindustriais em novos produtos de maior valor agregado. Dentre estas transformações encontra-se o processo de pirólise, que converte o material residual em produtos sólidos, líquidos (bio-óleo + fase aquosa) e gasosos. No presente estudo, foram caracterizados os produtos gerados na pirólise de casca de arroz em reator de leito fixo. A composição química do bio-óleo obtido foi avaliada mediante a técnica de cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas quadrupolar (GC×GC/qMS), aliada à utilização de padrões e de índices de retenção. A determinação da porosidade e da área superficial do produto sólido foi realizada pela técnica de Brunauer–Emmett–Teller (BET) e também através do método BJH (Barret, Joyner e Halenda). O produto sólido gerado foi ativado utilizando diferentes proporções de carbonato de sódio, a fim de obter-se um material de elevada área superficial. O processo de ativação química do produto sólido oriundo da pirólise da casca de arroz em proporção mássica 1:3/800 °C/2h, apresentou excelentes resultados, aumentando significativamente a sua área de superfície de 3,8 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> para 1848 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Nos testes realizados nas razões mássicas de 1:2 e 1:1, ocorreu uma diminuição da área de superfície quando comparado com a área de superfície encontrada na razão mássica de 1:3, o que demonstra que o processo foi na condição 1:3/800 °C/2h, caracterizando ser um material com propriedades adsorventes.

Este material foi utilizado no processo de SPE para a adsorção dos compostos presentes na fase aquosa do bio-óleo analisados por HPLC-PDA. O carvão ativado produzido neste estudo foi eficiente para a adsorção de compostos identificados na fase aquosa da casca de arroz (fenóis, furanos e cetonas), que podem ser prejudicial para o meio ambiente, ou que podem futuramente ser recuperados para aplicações futuras.

## **ABSTRACT**

Currently there are a growing number of studies on the transformation of agro-industrial waste in new products of higher added value. Among these transformations, the pyrolysis process converts the waste material into solid products, liquid (bio-oil) and gaseous. In this study, the products generated in the rice husk pyrolysis in fixed bed reactor were studied. The chemical composition of the bio-oil obtained was accomplished by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to quadrupole mass spectrometry (GCxGC/qMS), allied to the use standards and retention indices. The determination of the porosity and the surface area of the solid product was performed by the technique of Brunauer-Emmett-Teller (BET) and also through the BJH method (Barrett, Joyner and Halenda). The solid product produced was activated using different proportions of sodium carbonate in order to obtain a high surface area material. The chemical activation of the solid product from the pyrolysis of the rice husk in the ratio 1: 3/800 ° C / 2h presented excellent results, significantly increasing its surface area from 3.8 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> to 1848 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. In the tests performed in the 1: 2 and 1: 1 mass ratios, a decrease in the surface area occurred when compared to the surface area found in the 1: 3 mass ratio, which shows that the process was in the 1: 3 condition / 800 ° C / 2h, characterizing to be a material with adsorbent properties.

This material was used in the SPE process as solid phase for adsorption of the compounds present in the aqueous phase of the bio-oil analyzed by HPLC-PDA. The activated carbon produced in this study may be effective for the adsorption of identified compounds in the aqueous phase of rice husk (phenols, furans and ketones) which may be harmful to the environment, or may be recovered for future applications.





# ***INTRODUÇÃO***

---

## 1. INTRODUÇÃO

Existe hoje um número crescente de estudos acerca da transformação de resíduos agroindustriais em novos produtos de maior valor agregado. Resíduos tais como, bagaço de cana de açúcar,<sup>[1,2]</sup> palha de cana-de-açúcar,<sup>[3]</sup> serragem de eucalipto,<sup>[4-6]</sup> capim elefante,<sup>[7]</sup> casca de arroz,<sup>[8]</sup> semente de linhaça,<sup>[9]</sup> palha e sabugo de milho,<sup>[10]</sup> bagaço da laranja,<sup>[11]</sup> entre outros. Estes podem ser transformados em novos produtos de maior valor agregado a partir da conversão termoquímica, que pode ser por liquefação, gaseificação, pirólise ou combustão.

Neste contexto, a pirólise é um método de conversão térmica de biomassas em energia, na qual se utilizam elevadas temperaturas (geralmente entre 500 e 1000 °C), ocorrendo a quebra de ligações químicas das cadeias carbônicas pelo calor fornecido levando à formação de produtos gasosos, líquidos (denominados bio-óleos e fase aquosa) e sólidos, chamados *biochar* e cinzas.<sup>[12]</sup>

A casca de arroz (CA), biomassa oriunda do resíduo do processamento do arroz, apresenta grande quantidade de sílica e uma grande quantidade de matéria orgânica e quando queimada gera cinza da casca de arroz (CCA), rica em sílica, podendo ser utilizada em vários processos como, por exemplo, adsorvente. A casca representa o maior volume entre os subprodutos obtidos durante o beneficiamento do arroz, chegando, em média, a 23% do peso final.<sup>[13]</sup>

Segundo dados do IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) no Brasil a produção de arroz tem sido em torno de 10 milhões de toneladas por ano e o estado do Rio Grande do Sul é o maior produtor nacional, chegando a produzir 81,2 % da produção nacional.<sup>[14]</sup>

Tendo em vista a grande quantidade de casca produzida o descarte deste resíduo representa um sério problema ambiental devido às suas propriedades (difícil decomposição), composição (altamente fenólica) e à enorme quantidade deste material gerada anualmente.<sup>[15]</sup>

A casca de arroz é também uma matéria prima para a produção de materiais à base de silício, como carboneto de silício e sílica.<sup>[16,17]</sup> Algumas amostras de CCA apresentadas na literatura apresentam teores de sílica variando de 87% a 97% e os teores de álcalis de 1% a 5%, sendo que os álcalis, juntamente com o carbono são as maiores impurezas encontradas no resíduo. O carvão, oriundo da pirólise da casca de

arroz quando submetido ao processo de ativação química ou física apresenta, elevada porosidade e área superficial efetiva, o que caracteriza este material ter uma alta capacidade de adsorção de compostos orgânicos e assim grande aplicabilidade nas extrações em fase sólida (SPE).<sup>[18-20]</sup>

A extração em fase sólida (SPE), atualmente, é uma das técnicas mais utilizadas para extração de amostras complexas, permitindo que analitos em concentrações muito baixas sejam detectados por métodos como cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e cromatografia gasosa (GC).<sup>[21]</sup> O processo de SPE se dá mediante a percolação da solução contendo os analitos de interesse através de um sólido adsorvente contidos em uma seringa ou algum outro tipo de dispositivo que contenha membranas filtrantes em ambos os lados.<sup>[22]</sup>

## 1.1. OBJETIVOS

### 1.1.1. Objetivo Geral

O principal objetivo desse estudo consiste na produção de carvão ativado de alta área de superfície para ser utilizado como material adsorvente em extração em fase sólida.

### 1.1.2. Objetivos Específicos

- a. Produzir carvão ativado com alta área superficial e elevada porosidade;
- b. Utilizar o carvão ativado como material adsorvente por extração em fase sólida (SPE);
- c. Utiliza a técnica analítica HPLC-PDA para a análise dos compostos presentes na amostra da fase aquosa oriunda da pirólise da casca de arroz.
- d. Analisar o bio-óleo pirolítico de casca de arroz, mediante a identificação dos compostos por GC×GC/qMS, aliado à utilização de padrões e de índices de retenção com programação linear de temperatura (LTPRI, do inglês *linear temperature programmed retention index*);

## ***REVISÃO BIBLIOGRÁFICA***

---

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. BIOMASSA

A utilização de recursos renováveis como fontes de energia ou combustíveis alternativos em substituição de matérias-primas fósseis tem recebido atenção nos últimos anos. A transição de fontes de energia não renováveis para renováveis é principalmente devido à crise energética e a questões ambientais (por exemplo, o efeito estufa).<sup>[23]</sup>

A biomassa, espécie de origem vegetal usada como fonte de energia é formada por carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, sendo também possível encontrar enxofre e espécies inorgânicas em menor quantidade, dependendo de sua origem.<sup>[24,25]</sup> Recursos de biomassa incluem vários materiais naturais e seus derivados, como as espécies lenhosas e herbáceas, resíduos de madeira, bagaço e palha de cana, resíduos agrícolas e industriais, resíduos de papel, resíduos de sólidos urbanos, serragem, grama, restos de alimentos processados, resíduos agrícolas, entre outros.<sup>[26]</sup> A biomassa também contém compostos inorgânicos que aparecem na forma de cinzas após submetidas a método de conversão térmica. Os principais elementos encontrados nas cinzas são: Si, Ca, K, Fe, P, Al, Na e Mg.<sup>[27]</sup>

A biomassa foi uma fonte de energia muito utilizada no século XVIII, de forma primitiva, pelas populações carentes da África, Ásia e parte da América Latina, que utilizavam as árvores para aquecer ambientes e cozinhar. Porém, depois da Revolução Industrial, e com o início do uso das máquinas a vapor, surgiu a importância do carvão e também do gás e do petróleo, que deu origem à gasolina e ao óleo diesel. No fim do século XX, tornou-se clara a necessidade de alternativas ao petróleo, a qual foi o surgimento de uma espécie de biomassa moderna, provinda de diversas fontes, representando, ao final do século XXI, de 10 a 20% de toda a energia usada pela humanidade.<sup>[28,29]</sup>

Devido à sua natureza renovável, ampla disponibilidade e biodegradabilidade, a biomassa é considerada, atualmente, uma das principais alternativas para a diversificação da matriz energética mundial, tendo em vista a necessidade de redução da dependência dos combustíveis fósseis.<sup>[30]</sup>

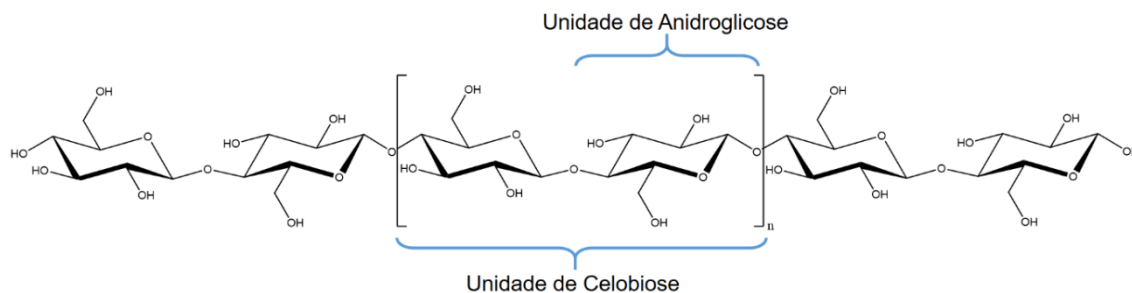
O fornecimento de energia a partir de recursos de biomassa não só aumenta a diversificação de combustível, mas também reduz a poluição atmosférica, pois este recurso contém baixos teores de enxofre e metais pesados em comparação com os combustíveis fósseis, como o carvão. A energia renovável é uma alternativa para reduzir o efeito estufa, pois o uso de biocombustíveis permite que o ciclo do carbono seja completo, no qual o CO<sub>2</sub> é absorvido no processo de crescimento.<sup>[31]</sup>

### 2.1.2 Composição da Biomassa

A biomassa de origem vegetal é composta principalmente por três biopolímeros naturais: a celulose, a hemicelulose e a lignina, além de outros componentes, tais como taninos, ácido graxos, resinas e sais inorgânicos.<sup>[32,33]</sup> A quantidade relativa destes constituintes é dependente do tipo de biomassa.<sup>[34]</sup>

#### 2.1.1 Celulose

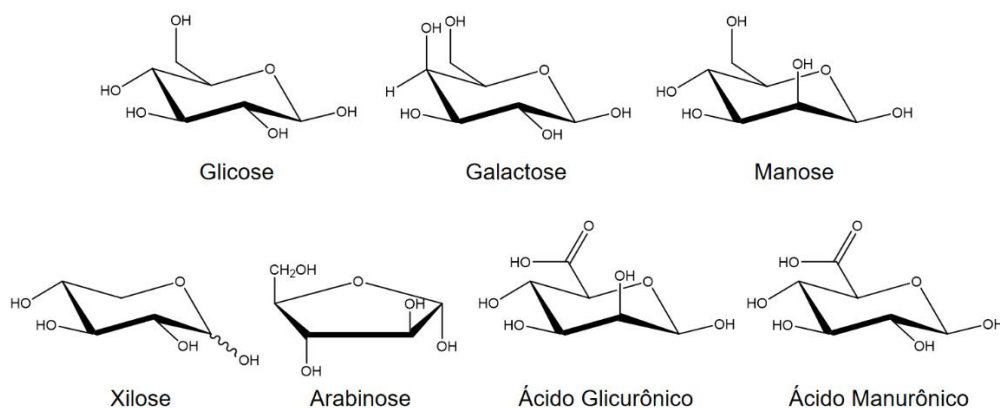
Estes constituintes lignocelulósicos variam consideravelmente consoante os diferentes tipos de biomassa ou mesmo dentro do mesmo tipo dependendo do solo, das condições climáticas e do tempo de colheita. A celulose é um hidrato de carbono de cadeia longa não ramificada que forma uma estrutura cristalina de microfibras com composição elementar C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> (**Figura 1**), sendo por isso a fração mais resistente à decomposição termal. Dando o tempo suficiente à decomposição térmica de forma a obter-se um equilíbrio químico, os produtos obtidos da celulose são *biochar*, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e pequenas quantidades de CO e CH<sub>4</sub>.<sup>[34]</sup>



**Figura 1.** Estrutura da celulose, formada por unidades de celobiose. Adaptado de Pao, 2013.<sup>[35]</sup>

### 2.1.2.2. Hemicelulose

As hemiceluloses (**Figura 2**) são polissacáridos de composição variável, apresentam uma estrutura semelhante à da celulose, porém mais curta e com ramificações. Devido às aberturas na estrutura e ao baixo grau de polimerização a sua estabilidade química e térmica é muito mais baixa que a da celulose. Obtendo-se na pirólise CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e outros compostos orgânicos de baixo peso molecular (aldeídos, alcanos, ácidos carboxílicos) e alguma água.<sup>[34,36]</sup>



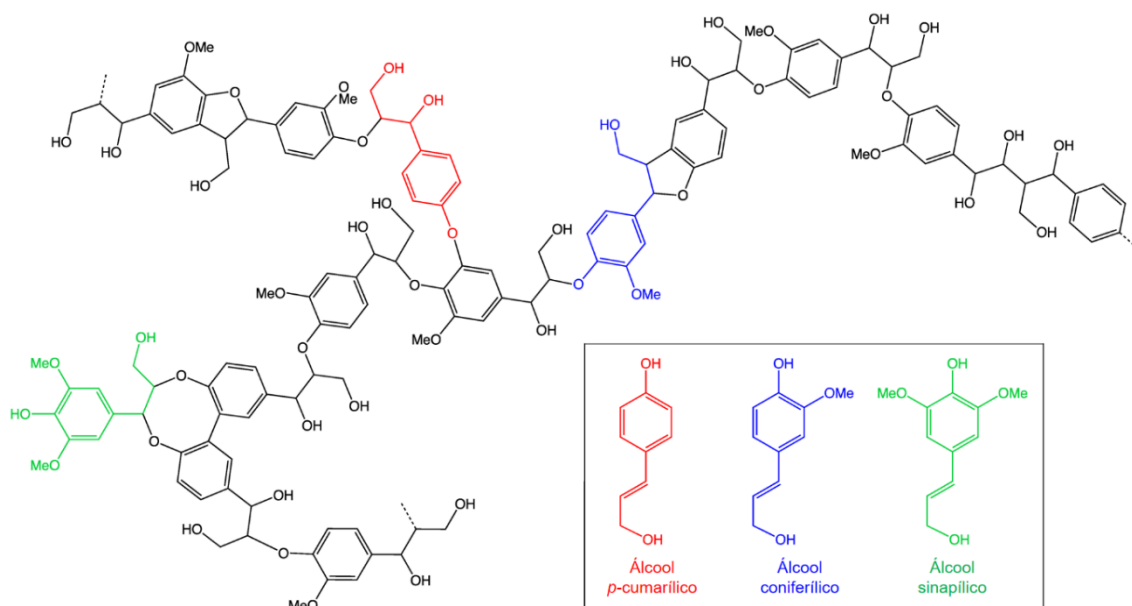
**Figura 2.** Alguns constituintes da hemicelulose. Adaptado de Mohan, 2006.<sup>[34,36]</sup>

### 2.1.2.3. Lignina

A lignina é um polímero irregular, formado por diferentes monômeros, ramificado de unidades de fenilpropano unidas por ligações carbono-carbono e éter (**figura 3**). Os compostos orgânicos incluem as resinas, ácidos graxos, gorduras,



fenóis, entre outros, podendo ser hidrófilos ou lipofílicos, dependendo se estão dissolvidos em água ou solutos orgânicos, respectivamente. Por fim, os compostos inorgânicos incluem os macronutrientes (N, P, K) e algum S, Cl, Si, metais alcalinos, de transição e elementos traço.<sup>[37,38]</sup>



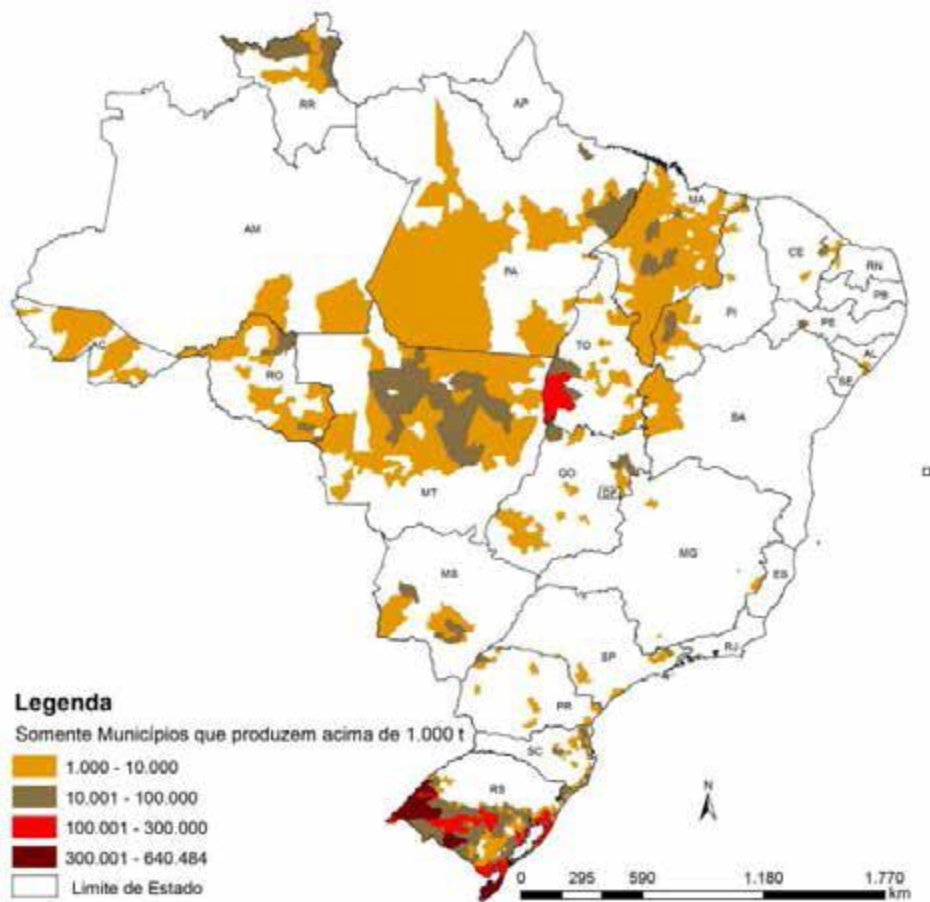
**Figura 3.** Estrutura da lignina com monômeros precursores em destaque. Adaptado de Mohan, 2006.<sup>[34]</sup>

### 2.1.2. Casca de Arroz

O arroz (*Oryza sativa*) é um dos cereais mais produzidos e consumidos no mundo, caracterizando-se como o principal alimento para mais da metade da população mundial. Sua importância é destacada principalmente em países em desenvolvimento, tais como o Brasil, desempenhando papel estratégico em níveis econômico e social.<sup>[39]</sup>

No Rio Grande do Sul, na safra 2015/16, foram semeados 1,08 milhão de hectares, incluindo a área perdida, que não foi ressemeada. Os dados do Instituto Rio Grandense do Arroz (Irga), indicam que foram colhidas 1,05 milhão de hectares. A produtividade da atual safra foi de 6.800 kg.ha<sup>-1</sup> (**Figura 4**). Sendo assim, a produção

total de arroz no Rio Grande do Sul, na safra 2015/16, será de aproximadamente 7,3 milhões de toneladas.<sup>[40]</sup>

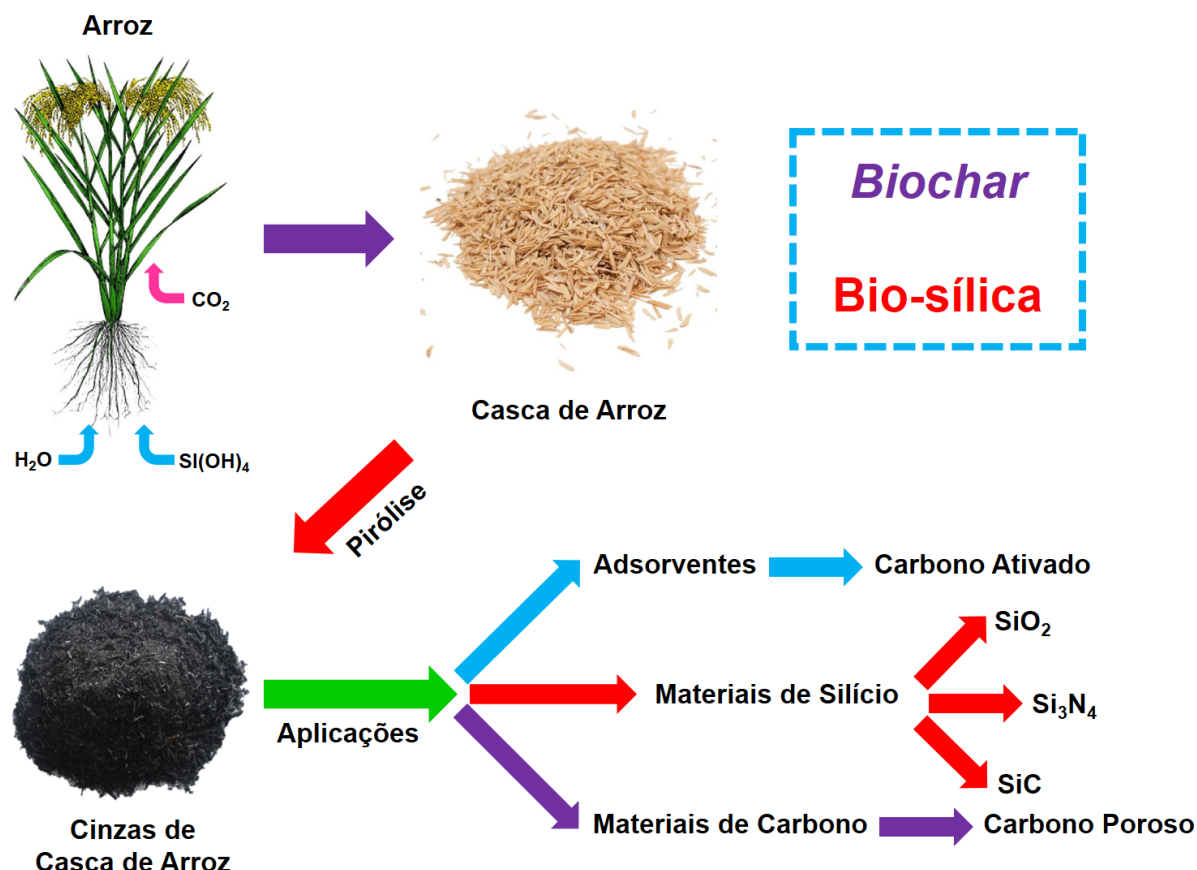


**Figura 4.** Produção de arroz em 2016 no Brasil.<sup>[40]</sup>

A casca representa o maior volume entre os subprodutos obtidos durante o beneficiamento do arroz, chegando, em média, a 22%. Sua utilização é bastante variada, sendo a principal, a produção de energia. Sua composição química média, em base anidra, é de 50% de celulose, 30% de lignina e 20% de sílica (SiO<sub>2</sub>). A variação no percentual dos constituintes da casca pode ocorrer dependendo da safra, do clima e das condições de solo, além da localização geográfica.<sup>[13]</sup>

A CA atua como um revestimento, sendo formada durante o crescimento dos grãos e composta basicamente de quatro camadas estruturais: 1) epiderme externa, coberta com uma espessa cutícula de células silificadas; 2) esclerênquima ou fibra hipoderme, com parede lignificada; 3) célula parênquima esponjosa; 4) epiderme interna.<sup>[41]</sup>

A casca tem elevado teor de sílica e poucas propriedades nutritivas, tornando-a imprópria para o consumo animal. Durante a sua queima, a casca produz muita cinza, mas sua fumaça é pouco poluente, pois não possui enxofre. A casca de arroz além de ser abundante e renovável, pode, depois de carbonizada, ser empregada na obtenção de materiais de construção alternativos como aglomerados, revestimento ecológico, substrato, adsorventes, cimentos, etc (**Figura 5**).<sup>[42–44]</sup>



**Figura 5.** Aplicações da cinza da casca de arroz. Adaptado de E. L. Foletto *et al.*<sup>[43]</sup>

## 2.2. CONVERSÃO DA BIOMASSA

### 2.2.1. Pirólise

A pirólise é um processo que provoca a degradação térmica de uma determinada matéria-prima na ausência de oxigênio, ou em uma atmosfera com baixa concentração deste gás, na qual não ocorra combustão, produzindo os seguintes

subprodutos: resíduo sólido rico em carbono (carvão), cinzas (originado da matéria que não volatiliza), gasoso (voláteis) e um líquido pirolenhoso denominado bio-óleo.<sup>[45,46]</sup>

O rendimento e as propriedades dos produtos dependem da natureza e do tamanho de partícula das matérias-primas, assim como o tipo de reator e as condições operacionais (temperatura do processo, taxa de aquecimento, tempo e tipo e quantidade de catalisador). Quando se aumenta a temperatura de pirólise, aumenta o rendimento de bio-óleo e de produto gasoso, mas diminui o rendimento de resíduo sólido.<sup>[47,48]</sup> Em relação à taxa de aquecimento, geralmente quanto maior a taxa, maior o rendimento de bio-óleo. Isso pode ser associado à composição das biomassas lignocelulósicas.<sup>[47]</sup> Durante o processo, as hemiceluloses são degradadas entre as temperaturas de 225 e 325 °C, a celulose entre 305 e 375 °C e a lignina entre 250 e 500 °C.<sup>[49,50]</sup> Os principais tipos de pirólise existentes são: pirólise lenta, rápida, ultrarrápida (*flash*), catalítica e a vácuo. Para cada um desses, podem-se empregar reatores de leito fixo ou de leito fluidizado.<sup>[51-53]</sup> Elas se diferenciam pela taxa de aquecimento, pela temperatura final do processo e pelo tempo de residência (tempo no qual se permanece após atingir a temperatura final).<sup>[25,54,55]</sup>

Na **Tabela I** pode-se observar alguns tipos de pirólise com suas respectivas condições operacionais típicas.

**Tabela I.** Tipos de pirólise com condições operacionais típicas e produtos majoritários. Adaptado de Mohan, 2006 e Huber, 2006.<sup>[24,34]</sup>

<b>Pirólise</b>	<b>Tempo de Residência</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Taxa de Aquecimento</b>	<b>Produtos Majoritários</b>
Lenta (Carbonização)	Horas/dias	300-500	Muito baixa	Carvão
Convencional	5-30 min	400-600	Baixa	Bio-óleo, carvão e gases
Rápida	0,5 – 5 s	400-650	Alta	Bio-óleo
<i>Flash</i>				
-Líquidos	<1 s	400-650	Alta	-Bio-óleo
-Gases	<1 s	>650	Alta	-Químicos e gases
Ultrarrápida	<0,5 s	1000	Muito Rápida	Químicos
Vácuo	2 -30 s	400	Média	Bio-óleo

A obtenção de maiores rendimentos do produto sólido ocorre através da pirólise lenta, também chamada de carbonização, na qual são utilizadas menores temperaturas de pirólise (~400-500 °C), baixas taxas de aquecimento e longos tempos de reação, que podem variar de algumas horas a dias. [24,34,56,57] Contudo, quando deseja-se favorecer a formação de gases, utiliza-se a pirólise tipo gaseificação, que utiliza altas temperaturas e longo tempo de residência. [24,34]

A pirólise rápida, ocorre a altas temperaturas (450 a 700 °C) e tem por finalidade produzir uma maior quantidade de produtos líquidos mediante a condensação de vapores orgânicos, obtendo uma menor quantidade de carvão, cinzas e compostos voláteis. Logo, o principal objetivo da pirólise rápida é evitar a decomposição primária dos produtos em pequenas moléculas de gás não condensável, além de evitar que sejam recombinados e polimerizados em carvão, uma vez que alguns compostos como os açúcares, podem ser facilmente repolimerizados, aumentando o rendimento de carvão.[58] Portanto, temperaturas moderadas e com baixo tempo de residência dos gases favorecem a produção de bio-óleo.

#### **2.2.1.1. Bio-óleo**

O produto líquido da pirólise (bio-óleo ou óleo pirolítico) é uma micro emulsão de cor marrom-escura, considerada uma mistura orgânica complexa, que contém em sua estrutura centenas de substâncias de diversos grupos químicos, que pode ser utilizado diretamente como um combustível líquido ou como fonte de matérias-primas de produtos químicos.[47,59] Possui uma fase aquosa ácida que contém compostos como ácido acético e fórmico, metanol, acetona, álcoois superiores, acetato de etila, acetaldeídos, fenóis e principalmente, água.[60]

A água é o componente mais abundante em bio-óleos. Ela resulta de umidade original em matérias-primas e reações de desidratação que ocorrem durante o processo de pirólise. A presença de água tem efeitos negativos e positivos sobre o armazenamento e utilização de bio-óleos. Por um lado, ela facilita a separação de fases de bio-óleos, atrasa a ignição, e reduz as taxas de combustão durante o processo. Por outro lado, ajuda a reduzir a viscosidade e facilitar a atomização.[61]

Apesar do bio-óleo apresentar um significativo potencial para ser usado como biocombustível e material de partida para obtenção de produtos químicos, sua

aplicabilidade está condicionada à sua composição.<sup>[62]</sup> Uma vez que a constituição química do bio-óleo aproxima-se da composição elementar da biomassa original, significativas diferenças são observadas em relação aos óleos derivados do petróleo.<sup>[56]</sup>

O teor de água no bio-óleo varia de 15 a 30%, sendo que essa quantidade depende da biomassa utilizada e das condições de pirólise, uma vez que esta é oriunda da umidade da biomassa e das reações de desidratação que ocorrem durante o processo de pirólise.<sup>[63]</sup> Dependendo do tipo de biomassa e das condições do processo, a razão entre óleo e fase aquosa pode variar entre 50:50 e 30:70, sendo que a presença destas duas fases pode dificultar a aplicação do bio-óleo. Esse elevado teor de água pode acarretar em dificuldades na ignição em motores a diesel, uma vez que reduz a taxa de vaporização do óleo, dificultando sua aplicação direta como combustível.<sup>[64]</sup> Entretanto, a secagem da biomassa antes da realização da pirólise é geralmente suficiente para reduzir este problema.<sup>[58]</sup>

O bio-óleo geralmente apresenta baixos valores de pH, em torno de 2,8 a 4, devido à presença de ácidos orgânicos em sua composição, principalmente o acético e o fórmico. Esta acidez constitui um problema, uma vez que implica em condições adversas para os equipamentos utilizados no armazenamento, transporte, e processamento do produto.<sup>[63]</sup>

O teor de oxigênio nos bio-óleos, geralmente, varia em torno de 27 a 40% em peso. Contudo, esse valor depende, principalmente, do tipo de biomassa utilizada, dos parâmetros do processo de pirólise, como temperatura, tempo de residência, e taxas de aquecimento, e das condições de armazenamento do bio-óleo.<sup>[63,65,66]</sup> Essa elevada concentração de oxigênio implica em uma baixa densidade energética (taxa de aquecimento), chegando a ser inferior a 50% do valor para os óleos convencionais, além de provocar a imiscibilidade do bio-óleo com hidrocarbonetos, sendo este somente miscível em solventes polares, como metanol e acetona.<sup>[67-69]</sup> Além disso, presença de compostos orgânicos oxigenados altamente reativos, como cetonas, aldeídos e ácidos orgânicos, implica em uma instabilidade na composição do bio-óleo, uma vez que estes compostos podem sofrer reações e formar éteres, acetais ou hemiacetais.<sup>[65,70]</sup> Tais reações podem elevar efetivamente a massa molecular do óleo, seu teor de água e sua viscosidade, resultando em um óleo de baixa qualidade e que, quando armazenado, resulta em separação de fases. Entretanto, a adição de

solventes polares, como metanol ou acetona, pode reduzir de forma significativa a viscosidade do bio-óleo.<sup>[68]</sup>

O teor de cinzas presente no bio-óleo também pode causar problemas em algumas aplicações, uma vez que a composição das cinzas contém metais alcalinos, como potássio e sódio, que são responsáveis pela corrosão severa de turbinas e deposição de sólidos nas superfícies de aquecimento durante a combustão.<sup>[64,71]</sup>

### **2.2.1.2. Fração Aquosa (FA)**

A fração aquosa é gerada durante o processo de pirólise, quando ocorre a desidratação da biomassa e apresenta grande variedade de compostos orgânicos solúveis, principalmente os componentes de maior polaridade, tais como levoglucosano e outros anidroaçúcares (hexoses e pentoses), derivados de furano, ácidos orgânicos de baixo peso molecular, hidroxiacetona, hidroxiacetaldeído, furfural, e guaiacóis em menores quantidades.<sup>[72]</sup> Os vapores da fase aquosa podem ser utilizados para a produção de hidrogênio através de uma forma catalítica.<sup>[73]</sup>

A adição de um solvente inorgânico polar como a água, permite que o bio-óleo seja facilmente separado em fase aquosa e fase orgânica.<sup>[73]</sup> A separação da fase aquosa do bio-óleo pode ser realizada utilizando-se diclorometano e uma solução de bicarbonato de sódio para a obtenção do extrato ácido.<sup>[74,75]</sup>

A acidez da fase aquosa pode causar corrosão em equipamentos constituídos de materiais de baixa qualidade (por exemplo, aço carbono), no entanto, os ácidos orgânicos também podem ser valiosos subprodutos que podem ser utilizados na indústria como solventes e conservantes.<sup>[76]</sup>

### **2.2.1.3. Carvão e Cinzas**

O resíduo sólido proveniente da pirólise, semelhante ao carvão fóssil, também pode ser utilizado como combustível, devido ao seu maior poder calorífico, como adsorvente químico (substituindo o carvão ativado) ou para a correção do solo.<sup>[47]</sup> Este resíduo sólido é a parte lignocelulósica mais pesada restante, juntamente com a massa carbonosa residual, que é obtida durante a pirólise.<sup>[32]</sup>

O principal produto do resíduo sólido é o carvão (carvão orgânico chamado “char” ou “biochar”), seguido pelas cinzas (material inorgânico), em menor quantidade, originadas na queima da biomassa e sua consequente transformação em óxidos. Atualmente, um dos mais importantes mercados associados ao uso de biomassa é a produção de briquetes através da pirólise de resíduos orgânicos. O briquete produzido pode ser comercializado como combustível doméstico para lareiras, fogões e pode ser um excelente substituto do carvão vegetal.<sup>[53]</sup>

O resíduo sólido da pirólise é uma forma de carbono negro contendo materiais que variam de carbono elementar (ou grafite) para uma pequena quantidade de carbonos poliaromáticos. Muitos estudos relatam que se pode aplicar este resíduo na restauração de solos degradados, aumentar o rendimento das colheitas, fixar o dióxido de carbono e adsorver contaminantes.<sup>[77]</sup>

Embora a área específica e volume de microporos do resíduo sólido serem muito menores do que as de carbono ativado comercial, a capacidade de adsorção de poluentes orgânicos e de metais pesados é semelhante ou ainda melhor do que em carbono ativado comercial, com baixo custo, uma vez que não necessita de ativação.<sup>[78]</sup>

#### **2.2.1.3.1. Características da Cinza da Casca de Arroz**

Vários elementos podem ser encontrados na cinza da casca de arroz, mas alguns são mais comuns como, por exemplo, o sódio, potássio, cálcio, magnésio e ferro. A composição química da cinza varia muito com o tipo de solo onde o arroz foi plantado, dos tipos e teores de fertilizantes utilizados, entre outras.<sup>[78]</sup>

Um material para ser considerado como um bom adsorvente deve apresentar uma estrutura porosa com alta área específica e volume de poros.<sup>[79]</sup> Segundo Chakaverty e colaboradores, quanto maior a temperatura de queima da casca de arroz menor área superficial, pois as partículas sofrem fusão e agregam-se umas nas outras.

A queima realizada a partir de 800°C produz formas cristalinas não desejáveis, que faz ocorrer a aglomeração de poros internos, reduzindo a porosidade, diminuindo a superfície específica e assim diminuindo a capacidade de adsorção.<sup>[80-82]</sup>



Proctor e Palaniappan observaram que temperaturas entre 500°C são ótimas para produção de CCA, principalmente para produção com alta área superficial.<sup>[83]</sup>

### 2.3. ADSORÇÃO e ADSORVENTES

A adsorção refere-se ao acúmulo de uma substância na interface entre duas fases, como sólido e líquido ou sólido e gás.<sup>[84]</sup> Trata-se de um processo heterogêneo de transferência de massa, no qual as moléculas de uma mistura gasosa ou líquida (fase fluída) são retidas, através de interações físicas ou químicas, na superfície de uma fase sólida. O fenômeno da adsorção é explicado com base em dois tipos de interação: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção).<sup>[73,85]</sup> A distinção pode ser basicamente atribuída à natureza e intensidade das interações que ocorrem entre o material que adsorve (adsorvente) e as moléculas que compõem a fase fluída (adsorvato).<sup>[84]</sup> A **Tabela II** apresenta as principais diferenças entre a *Quimissorção* e a *Fisissorção*.

**Tabela II.** Diferenças entre a Quimissorção e a Fisissorção.<sup>[85–88]</sup>

	<b>QUIMIOSORÇÃO</b>	<b>FISIOSORÇÃO</b>
<b>Tipos de força</b>	Forças comparáveis às ligações químicas	Forças de Van der Waals
<b><math>-\Delta H_{ads}</math> (calor de Adsorção)</b>	~ 40 – 1000 kJ/mol	~ 40 – 10 kJ/mol
<b>Cinética de ativação</b>	Pode ser ativado. Pode ser lenta é irreversível. Ocorre a transferência de elétrons, formando uma ligação entre o adsorvato e o adsorvente.	Não ativado. Não há transferência de elétrons embora possa haver polarização do adsorvato.
<b>Número de camadas</b>	Multicamadas	Monocamada
<b>Reatividade química</b>	Pode causar mudanças na reatividade no adsorvato.	Pequenas mudanças
<b>Temperatura</b>	Ocorre em altas temperaturas, podendo ser irreversível.	Ocorre a baixas temperaturas, de modo rápido reversível e exotérmico.

A adsorção apresenta uma alta seletividade molecular, permitindo a separação de vários componentes com um baixo consumo energético, quando comparada com outros processos de separação.<sup>[85]</sup>

O fenômeno de adsorção é altamente dependente do sólido que será utilizado como adsorvente. Os adsorventes disponíveis comercialmente apresentam certas propriedades que os tornam mais adequados para determinadas aplicações e por isso, a sua escolha torna-se uma etapa importante nos processos de adsorção. A principal característica dos adsorventes é a chamada superfície específica, que mostra a superfície total da partícula por unidade de massa. Quanto maior a superfície, melhor será a capacidade da partícula adsorver moléculas. Um bom adsorvente deve ter uma área superficial específica elevada. Esta característica é função do tamanho e forma das partículas e da porosidade do material.<sup>[89]</sup>

A queima ideal da casca de arroz é muito importante e relevante quando se trata do seu uso como adsorvente, pois este material deve apresentar uma estrutura porosa com alta área específica e diâmetro de poros. A CA perde a parte orgânica

volátil entre 216 °C e 350 °C, enquanto sua combustão ocorre a temperaturas maiores que 350 °C. Para queimas a 300 °C, a estrutura da CA não sofre modificações quanto à sua área específica e seu volume de poros. Queimas realizadas a partir de 800 °C produzem formas cristalinas não desejáveis, o que faz ocorrer a aglomeração de poros internos, reduzindo a porosidade, diminuindo a superfície específica e assim menor capacidade de adsorção.<sup>[90–92]</sup>

## 2.4. CARVÃO ATIVADO

O termo ativado refere-se a um material que apresenta um acréscimo em uma de suas características físicas, como por exemplo, a porosidade. A porosidade é medida a partir da área superficial específica e da distribuição do tamanho dos poros. Uma das formas mais comuns de modificação dos carvões está no aumento da acidez superficial.<sup>[18,20,26,91]</sup> Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis, que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente. Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), os carvões ativados podem ser classificados em três principais grupos, de acordo com o diâmetro de poros:<sup>[92]</sup>

- **MICROPOROS:**  $\varnothing < 2$  nm
  - **Ultramicroporos:**  $\varnothing < 0,8$  nm
  - **Supermicroporos:**  $0,8 < \varnothing < 2$  nm.
- **MESOPOROS:**  $2 < \varnothing < 50$  nm.
- **MACROPOROS:**  $\varnothing > 50$  nm.

O método BET (Brunauer-Emmet-Teller) é utilizado para avaliar a porosidade de um sólido, podendo-se obter a determinação da sua área superficial total por unidade de massa. A equação BET foi desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller, em 1938.<sup>[90]</sup> Também se pode investigar o tamanho de poro, como o volume e o diâmetro médio, através do método BJH (Barret, Joyner e Halenda).<sup>[93]</sup>

A maior parte da adsorção ocorre nos microporos dos Carvões ativados, mas mesmo assim os meso e os macroporos desempenham funções importantes no processo de adsorção, pois eles servem para passagem do adsorbato para microporos.<sup>[94]</sup>

O Brasil consome uma grande quantidade de carvão ativado, que é utilizado em várias áreas, como na indústria química, farmacêutica, tratamento de água, ar e efluentes contaminados, entre outros, podendo ser utilizado em duas formas diferentes: em pó e granular.<sup>[95]</sup>

Com o uso do carvão em pó (CAP) é necessário preparar adequadamente uma suspensão, que é adicionada, geralmente, na água bruta ou pré-oxidada, enquanto no uso do carvão ativado granular (CAG), utiliza-se colunas (filtros), após a filtração em ETAs (Estação de Tratamento de Afluentes) que tratam água superficial. Se tratando de tamanhos de poros o CAG é caracterizado por pequenos poros e grande superfície interna, em contrapartida o CAP Carvão Mineral está associado a grandes poros e menor superfície interna.<sup>[96]</sup>

Vários estudos descrevem a produção de carvão ativado, mas a escolha de um processo específico para a produção deste pelas indústrias depende fortemente de fatores econômicos, além das propriedades intrínsecas do carvão, como volume de poros, área superficial e química da superfície.<sup>[94]</sup>

O carvão ativado é utilizado principalmente como adsorvente, catalisador ou suporte de catalisador. Na área de tratamento de efluentes é utilizado na adsorção em fase líquida, por exemplo, na adsorção de moléculas orgânicas que causam sabor, odor e toxicidade.<sup>[97]</sup>

Em geral, o desempenho da adsorção dos carvões está correlacionado com as suas propriedades físico-químicas, principalmente a estrutura porosa e a natureza química da superfície. No processo de fisissorção em fase gasosa, a estrutura microporosa pode desempenhar o papel mais importante, ao passo que para a adsorção seletiva em fase líquida a natureza química da superfície pode determinar o desempenho da adsorção.<sup>[98]</sup>

Diferentes matérias-primas carbonáceas podem ser utilizadas para a fabricação de carvão ativado, contudo, nem todas são economicamente viáveis. O grau de grafitização do carvão (grau de ordenamento cristalográfico) está diretamente relacionado com o tipo de biomassa e a temperatura final de carbonização. Durante o processo de carbonização, muitos elementos são removidos pela decomposição pirolítica do material e o produto formado estará com maior ou menor organização dos microcristalitos tipo grafite, em geral quanto mais grafítico, melhor a organização dos microcristalitos e menos poroso deve ser o material.<sup>[99,100]</sup>

Além disso, ocorre simultaneamente, durante a carbonização, o parcial enchimento dos interstícios livres da matriz carbonosa com resíduos de substâncias betuminosas, alcatrões, entre outros. Associado a este efeito está a produção predominantemente de macroporos, proporcionando um material carbonoso com menos poros e menor área superficial, sendo inapropriado como material adsorvente.<sup>[98]</sup>

A pirólise da casca de arroz produz um carvão rico em sílica, que, após ativação química ou física, apresenta elevada porosidade e área superficial efetiva.<sup>[101,102]</sup>

#### **2.4.1. Processos de Produção de Carvão Ativado**

Os métodos para produção de carvão ativado podem ser classificados em dois diferentes grupos: ativação química e ativação física.

##### **2.4.1.1. Processo de Ativação Física**

A primeira etapa do processo de ativação física é dada pela carbonização, ou pirólise, do material carbonáceo. Durante este processo há liberação de compostos voláteis ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ , entre outras moléculas de baixa massa molecular) e formação de uma massa de carbono fixo com estrutura porosa rudimentar.<sup>[95]</sup>

Posterior a esta etapa, a segunda fase deste tipo de ativação se dá quando esse material previamente pirolisado passa por um processo de ativação a altas temperaturas (em torno de 800 -1000 °C), na presença de um gás, como por exemplo, vapor d'água ou  $\text{CO}_2$  ou uma mistura de ambos. Nesta etapa de ativação que é criada a maioria dos poros do Carvão Ativado.<sup>[103]</sup>

##### **2.4.1.2. Processo de Ativação Química**

Neste processo, a preparação do carvão se dá em apenas uma única etapa. A pirólise e a ativação ocorrem simultaneamente, na presença de agentes desidratantes como  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , entre outros. O material

precursor deve ser previamente impregnado com uma solução contendo o agente oxidante e, posteriormente, ativado em temperaturas um pouco mais amenas do que as utilizadas em ativação física, variando de 350° a 900 °C na presença de gás nitrogênio.<sup>[104]</sup> Posterior a esta etapa, o agente químico e seus produtos de decomposição são removidos por meio de lavagem com água ou uma solução ácida/básica, expondo a estrutura porosa do Carvão Ativado.<sup>[104]</sup>

## 2.5. PRINCIPAIS TÉCNICAS DE ANÁLISE DE BIOMASSAS, BIO-ÓLEOS, FASE AQUOSA E RESÍDUO-SÓLIDO

A caracterização química completa de bio-óleos é uma análise bastante complexa, pois são constituídos por compostos de alto peso molecular, inclusive produtos de degradação das pentoses, hexoses e lignina, misturados a compostos de menor peso molecular e substâncias altamente voláteis.<sup>[105]</sup> Os bio-óleos em geral apresentam aproximadamente 40% em massa de compostos semi-voláteis detectáveis por cromatografia gasosa (GC, do inglês *Gas Chromatography*), 15% em massa de compostos não voláteis detectáveis por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês *High Performance Liquid Chromatography*) e em torno de 15% em massa de compostos de elevada massa molar que não podem ser detectados por técnicas cromatográficas, além de cerca de 20% de água.<sup>[106-109]</sup>

As biomassas e seus respectivos bio-óleos podem ser analisados utilizando técnicas como: GC/MS, para compostos voláteis; HPLC e cromatografia líquida associada a espectrômetro de massas com ionização por eletronebulização (LC/ESI-MS, do inglês *Liquid Chromatography/Eletrospray Ionization - Mass Spectrometry*), para compostos não voláteis; infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR, do inglês *Fourier Transform-Infrared*), para a análise de grupos funcionais; cromatografia de permeação em gel (GPC, do inglês *Gel Permeation Chromatography*), para obtenção das distribuições das massas moleculares; e ressonância magnética nuclear (NMR, do inglês *Nuclear Magnetic Resonance*), para obtenção dos tipos de hidrogênio ou carbonos em grupos estruturais específicos. A literatura também relata a utilização de análise termogravimétrica (TGA, do inglês *Thermal Gravimetric Analysis*) para avaliar variações de massa em função da temperatura de diferentes matérias-primas; microscopia eletrônica de varredura (MEV, do inglês *Scanning Electron Microscopy*)

para observar a morfologia das amostras; difração de raio X (DRX, do inglês *X-Ray Diffraction*) para observar a estrutura cristalográfica da superfície da amostra; análise elementar, para avaliar percentuais totais de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre presentes na amostra; análise de BET, BJH e DFT para verificação da área de superfície, tamanho de poros, como o volume e o diâmetro médio do carvão, entre outras técnicas que podem ser utilizadas para caracterização das biomassas originais.<sup>[51,62,106,107,109–112]</sup>

### **2.5.1. Diferenças entre os Métodos de Análise BET, BJH E DFT.**

O método BET avalia a porosidade de um sólido, podendo-se obter a determinação da sua área superficial total por unidade de massa. Dessa forma, obtém-se o volume da monocamada através do volume do gás adsorvido a uma determinada pressão. O método pode ser explicado através da teoria das multicamadas, segundo o qual o equilíbrio que se estabelece entre a fase gasosa e a fase adsorvida, conduzindo a uma distribuição de porções da superfície cobertas por um número de moléculas que pode variar de zero ao infinito, sendo esta distribuição uma função da pressão de equilíbrio. Considera-se que a formação das multicamadas é equivalente à condensação de adsorvato líquido sobre a superfície. O gás mais utilizado para essa determinação é o N<sub>2</sub>, entretanto Ar e He também podem ser utilizados.<sup>[113,114]</sup>

O tamanho de poro pode ser investigado, como o volume e o diâmetro médio, através do método BJH (Barret, Joyner e Halenda).<sup>[93]</sup> Este método é baseado no modelo de condensação capilar desenvolvido por Cohan (1938), o qual oferece a existência de uma camada adsorvida na parede do poro preenchido com o adsorbato condensado e esvaziado.<sup>[115]</sup>

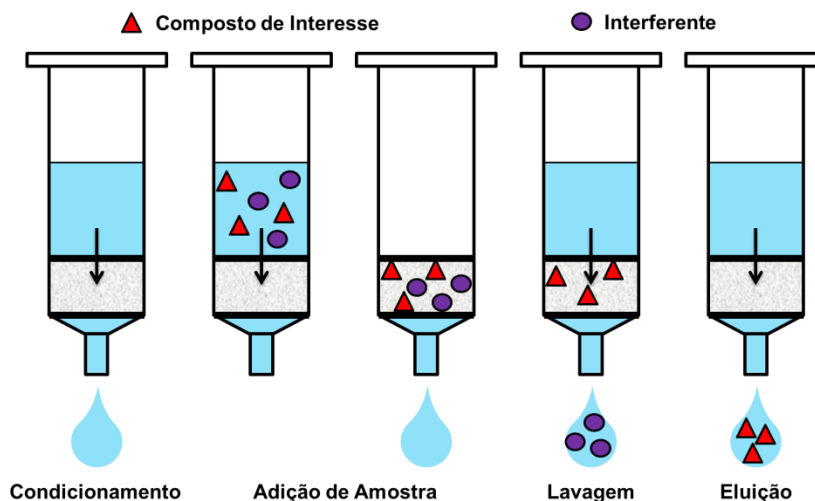
O modelo BJH considera o formato dos poros como sendo cilíndricos. Em função dessa limitação, pode-se utilizar o modelo DFT (Teoria de Densidade Funcional) como uma alternativa para análise da distribuição de tamanho de poros.<sup>[116]</sup>

## 2.6. EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE)

A extração em fase sólida (SPE, do inglês *solid phase extraction*) é uma técnica muito utilizada para extração e/ou concentração de amostras complexas e começou a ser introduzida desde 1976 como uma nova alternativa de extração.<sup>[117]</sup> A SPE consiste em uma técnica de separação líquido-sólido utilizada para extrair analitos semivoláteis e não voláteis de amostras líquidas, podendo também ser usada para amostras sólidas pré-extraídas com solventes.<sup>[22]</sup> A SPE consiste na percolação da solução contendo os analitos de interesse através de um sólido adsorvente contidos em uma seringa ou algum outro tipo de dispositivo que contenha membranas filtrantes em ambos os lados. A eluição dos analitos retidos no adsorvente é realizada pela passagem de um solvente orgânico que tenha maior afinidade (**Figura 6**). Geralmente, o volume de solvente para completa eluição dos analitos é menor que o volume original da amostra. Às vezes é preciso fazer uma etapa de lavagem antes desta eluição, onde um solvente pelo qual os analitos não possuam afinidade é percolado pela coluna de extração para remoção de interferentes.

Algumas vantagens são observadas nesta técnica de extração quando comparada com a outras extrações líquido-líquido.<sup>[118]</sup> A extração em fase sólida utiliza menos solvente orgânico, não forma emulsões, facilidade de automação, altas porcentagens de recuperação do analito, volumes reduzidos de resíduos tóxicos, disponibilidade comercial de muitos equipamentos e capacidade de aumentar seletivamente a concentração do analito, mas também apresenta suas desvantagens como, o tempo elevado de análise, os altos custos dos cartuchos, a dificuldade de selecionar o solvente adequado para a aplicação desejada.<sup>[119]</sup>





**Figura 6.** Esquema clássico das etapas do processo de extração em fase sólida.<sup>[120]</sup>

As formas comerciais mais comuns de extração em fase sólida são os cartuchos, discos e membranas que podem ser de vidro, teflon, aço inox, e outros tipos de materiais. É uma técnica muito aplicada em áreas, como: ambiental, petroquímica, farmacêutica, biológica, alimentos, forense e outras. As fases sólidas comerciais possuem boa eficiência, mas se torna um processo de análise com custos mais elevados, por isso esse trabalho faz a utilização de carvão ativado oriundo da pirólise da casca de arroz como material adsorvente, o que diminui o custo, além da eficiência de extração.<sup>[118]</sup>

## ***PARTE EXPERIMENTAL***

---

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1. MATERIAIS**

##### **3.1.1. Amostras**

A biomassa utilizada neste estudo (casca de arroz) foi fornecida pela empresa **Adib Peixoto LTDA** da cidade do Capão do Leão- RS.

A biomassa foi submetida ao processo de secagem em estufa, por um período de 12 horas a 100 °C. O material seco foi armazenado em recipientes de vidro para melhor conservação até ser submetido ao processo de pirólise

##### **3.1.2. Reagentes, Solventes e Padrões**

Os solventes utilizados durante a realização dos procedimentos (diclorometano e acetona) adquiridos da Merck (Darmstadt, Alemanha), possuem grau analítico e foram previamente destilados. O sulfato de sódio p.a.anidro utilizado na remoção de água, também adquirido da Merck, foi previamente ativado em estufa a 200 °C por 12 horas para a retirada de qualquer resíduo de água. Após resfriamento, o sulfato de sódio foi mantido em dessecador (por, no máximo, uma semana) até o momento do uso. A lã de vidro utilizada foi previamente extraída em Soxhlet, utilizando diclorometano, por 8 horas.

O gás nitrogênio, utilizado no processo de pirólise, com pureza de 99,995%, e o gás hélio, utilizado nas análises cromatográficas monodimensionais, com pureza de 99,999%, foram adquiridos da Linde Gases (Canoas, RS, Brasil). O gás hélio, utilizado nas análises cromatográficas bidimensionais, com pureza de 99,999%, bem como o nitrogênio líquido, utilizado na modulação do sistema GCxGC, foi adquirido da White Martins.

As colunas capilares utilizadas nas análises cromatográficas foram adquiridas da empresa Agilent Technologies J&W Scientific (Palo Alto, CA, EUA).

Os padrões de alcanos lineares desde o hexano (C<sub>6</sub>) até o triacontano (C<sub>30</sub>), com grau de pureza acima de 98%, foram adquiridos da Aldrich (Milwaukee, WI, EUA).

As soluções padrão utilizadas para a identificação dos compostos na análise de GCXGC foram o Furfural, Fenol, 3-Metil-1,2-ciclopentanodiona, 2,3-dimetil-2-ciclopentenona, *o*-Cresol, *p*-Cresol, *o*-Guaiacol, Undecano, *p*-Xilenol, 3,5-Xilenol, Tridecano, Siringol, Tetradecano, Vanillina, Pentadecano, Hexadecano, Nonadecano, Eicosano, Heneicosano, Docosano, Tricosano.

O carbonato de potássio utilizado no processo de ativação é da marca NEON, anidro em pó P.A.

As soluções padrão utilizados para a identificação dos compostos na análise por HPLC foram o hidroquinona, 1,2-di-hidroxibenzeno (catecol), 5-hidroxiacetilfurfural, 1,3-benzenodiol (resorcinol), 3-metil-1,2-ciclopentanona, 4-hidroxibenzaldeído, 2-metoxi-fenol (guaiacol), 2,6 -dimethoxyphenol (siringol), furfural, 5-metil-fenol, furfural e álcool homovanillyl foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Missouri, EUA).

No processo de SPE foi utilizado metanol de grau HPLC adquirido da Tedia (Ohio, EUA) e na preparação das amostras para injeção no HPLC foi usado água Milli-Q gerada por um sistema Millipore (Darmstadt, Alemanha) com 18 cm de condutividade mohms.

### 3.2. PROCESSO DE PIRÓLISE

As pirólises da casca de arroz foram realizadas em escala de bancada, utilizando-se um reator de leito fixo de quartzo com um forno vertical, construídos no Instituto de Física da UFRGS, em consonância com estudos anteriores desenvolvidos no Laboratório de Química Analítica Ambiental e Oleoquímica (LAAO) do Instituto de Química (IQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).<sup>[120-123]</sup>

O forno utilizado nas pirólises (**Figura 7**) é um modelo tubular, com diâmetro de 40 mm, comprimento de 200 mm, controlador de temperatura do tipo N-480 Novus com termopar tipo-K, potência de 1,7 KW, voltagem de 220 V. O sistema ainda conta com um medidor de fluxo de nitrogênio, que garantirá a inércia da atmosfera no processo de pirólise. As paredes do forno são de aço inox, com pintura epóxi e revestimento térmico de massa refrataria e resistência do tipo Kanthal, sendo o último responsável pelo aquecimento. Este equipamento possui opções para trabalhar com dois controladores de temperatura, sendo um dos termostatos localizado no forno e o

outro na parte interna do reator, para medir a temperatura da biomassa. O reator é de leito fixo e inclui três peças de ligação de quartzo e um condensador de vidro (**Figura 8**), sendo que o bio-óleo é coletado em sua extremidade, em um frasco de vidro. Este reator apresenta orifícios em sua base para a entrada do gás inerte, com vazão controlada, responsável por carrear os gases formados na pirólise para o condensador. O condensador é mantido a uma temperatura de aproximadamente  $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ , visando a condensação do bio-óleo, o qual é coletado em frasco adaptado no término do condensador. Após colocada a biomassa no reator, um pequeno fluxo de  $\text{N}_2$  é aplicado no interior do reator, já montado, por aproximadamente 5 min, para garantir a atmosfera inerte. Posteriormente, o forno é aquecido a uma taxa de aquecimento de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , partindo da temperatura ambiente até temperatura final de pirólise.

Em todos os experimentos, pesou-se aproximadamente 6 g de amostra, as quais foram colocadas no reator e aquecidas a uma taxa de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}\text{ min}^{-1}$  até a temperatura final de pirólise de  $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ , permanecendo nesta temperatura por 15 minutos, utilizando-se uma vazão de nitrogênio de  $38,5\text{ mL min}^{-1}$ . As condições empregadas na pirólise foram baseadas em estudo prévio, na qual a temperatura máxima de aquecimento do forno que foi de acordo com análise de TGA .<sup>[123]</sup> Os procedimentos de pirólise foram realizados em triplicata.



**Figura 7.** Reator de pirólise utilizado no processo de pirólise. Esquema completo do reator de pirólise rápida e suas conexões.



**Figura 8.** Partes do reator de quartzo (da esquerda para a direita): parte externa (entrada do gás inerte), compartimento da amostra e compartimento do termopar.

No fim do processo de pirólise, o produto sólido (carvão e cinzas) é removido e sua massa medida em balança analítica (Modelo AR 2140, OHAUS) visando cálculos de rendimento ( $\eta$ ), mediante a **Equação 1**.

$$\eta_{\text{sólidos}}(\%) = \frac{m_{\text{sólidos}}}{m_{\text{biomassa}}} \times 100 \quad (1)$$

O produto líquido coletado no frasco contido no final do condensador (**Figura 9**) também é submetido à pesagem em balança analítica, sendo que todos os frascos utilizados nas coletas dos produtos são previamente pesados na mesma balança. Parte do produto líquido permanece nas paredes internas do condensador (**Figura 10**) sendo removido com diclorometano (DCM) previamente destilado. Após a evaporação do solvente, esta fração também é pesada e adicionada à massa do produto líquido coletado no frasco contido no final do condensador. O produto da combinação destas duas frações é denominado bio-óleo bruto, e é constituído por uma mistura heterogênea, composta por uma fração aquosa e uma orgânica. O produto gasoso não foi coletado neste estudo.

O rendimento do bio-óleo bruto é obtido pela **Equação 2**.

$$\eta_{\text{Bio-óleo bruto}}(\%) = \frac{m_{\text{bio-óleo bruto}}}{m_{\text{biomassa}}} \times 100 \quad (2)$$

O rendimento do produto gasoso é obtido pela diferença entre o rendimento de bio-óleo bruto e de produto sólido de 100%. Neste cálculo desconsideram-se eventuais perdas de bio-óleo e produto sólido no processo.



**Figura 9.** Representação do produto líquido coletado no frasco.



**Figura 10.** Representação do produto líquido na parte interna do condensador.

### **3.2.1. Isolamento da Fração Orgânica dos Bio-Óleos**

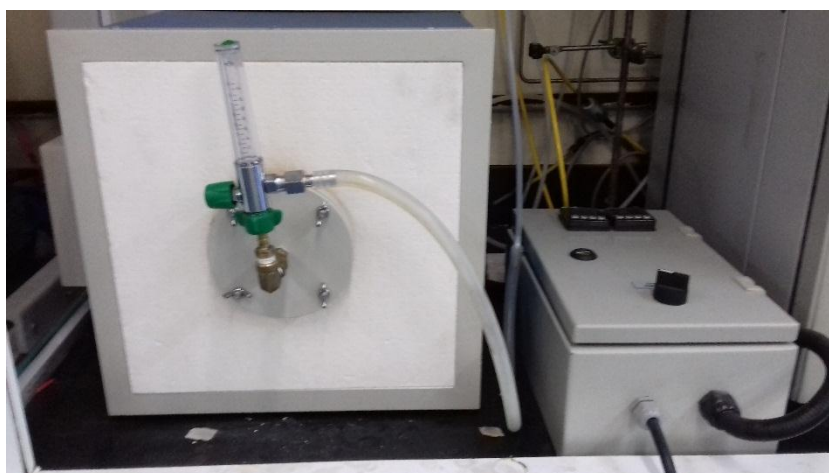
Os bio-óleos brutos obtidos da pirólise da casca de arroz foram submetidos a um processo de isolamento da fração orgânica mediante sucessivas extrações líquido-líquido, utilizando-se DCM como solvente extrator. Para tanto, adicionou-se 5 mL do solvente à amostra de bio-óleo bruto, em funil de extração de 10 mL, e agitou-

se a mistura por aproximadamente 1 min. Após a separação das fases, removeu-se a fração orgânica que, por sua vez, foi submetida à passagem por funil de vidro contendo lã de vidro e sulfato de sódio anidro para remoção de água residual que porventura tenha permanecido. Este procedimento de extração foi repetido por mais quatro vezes. Posteriormente, o solvente presente na fração orgânica total foi removido por evaporação à temperatura ambiente, obtendo-se, finalmente, uma fração orgânica. O rendimento da fração orgânica foi calculado pela **Equação 3**:

$$\eta_{\text{Fração Orgânica}} (\%) = \frac{m_{\text{Fração Orgânica}}}{m_{\text{biomassa}}} \times 100 \quad (3)$$

### 3.3. PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

O resíduo-sólido gerado na pirólise de casca de arroz foi colocado em contato com o ativador químico, carbonato de potássio (Neon, 99%) em uma razão mássica de 1:3, 1:2 e 1:1 de carvão/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, e submetido ao aquecimento em forno horizontal que contém um tubo de quartzo (**Figura 11**) sob fluxo de N<sub>2</sub> (0,6 L min<sup>-1</sup>). A temperatura foi elevada com uma taxa de 25 °C min<sup>-1</sup> até a temperatura final de 800 °C e 900 °C permanecendo por 2 h. A temperatura foi ajustada e controlada usando um termopar do tipo K e um controlador de temperatura digital. Após a ativação seguiram-se as etapas de resfriamento, lavagem com água destilada até pH 7 e secagem do material em estufa a 100 °C por 12 horas.



**Figura 11.** Forno Horizontal utilizado neste estudo.





**Figura 12.** Carvão ativado antes da lavagem.

### 3.4. CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

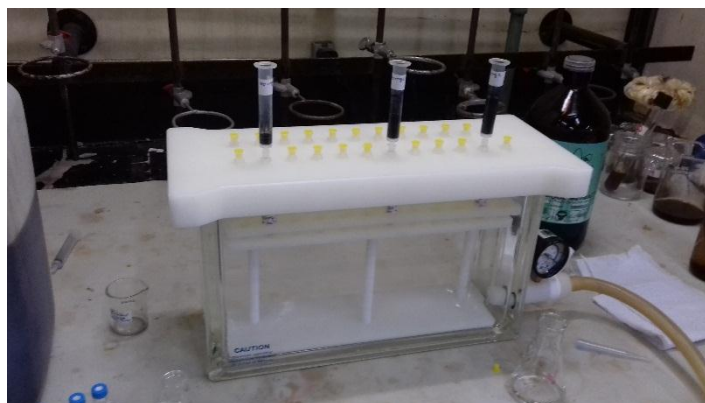
As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas na temperatura de ebulição do nitrogênio (-196 °C), no Equipamento Micromeritics Tristar Kr 3020. As amostras foram previamente aquecidas a 120 °C, sob vácuo, por 12 h. A área superficial específica foi estimada usando-se o método BET (Brunauer-Emmett-Teller) e a distribuição de tamanho de poros, usando-se o método BJH (Barret, Joyner and Halenda) e DFT (Teoria Funcional Densidade).<sup>[124]</sup>

### 3.5. EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

O cartucho comercial de polipropileno vazio (Agela Technologies) 3 mL foi preenchido com carvão ativado proveniente da pirólise da CA em 3 diferentes massas: 100 mg, 300 mg e 500 mg. Após o cartucho foi lavado com 5 mL de metanol e 5 mL de água até ficar completamente seco. Uma alíquota de 1 mL da fração aquosa do processo de pirólise da CA foi adicionada no cartucho e a água residual foi recolhida para análise no HPLC.

Os compostos retidos no carvão foram eluidos com 5 mL de metanol e analisados no HPLC. Foram testados volumes do solvente de 4, 5 e 6 mL.

Todas as etapas do processo de extração em fase sólida foram realizadas sob vácuo de 0,3 bar utilizando o equipamento *manifold* (**Figura 13**) e foram feitas triplicatas de extração.



**Figura 13.** *Manifold* utilizado no processo de extração em fase sólida.

### 3.6. ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

#### 3.6.1. Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente

As análises da fração orgânica obtida nas condições operacionais ótimas foram realizadas em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas com analisador quadrupolar, modelo GCMS-QP2010 Ultra, Shimadzu (Kioto, Japão).

A coluna capilar utilizada na primeira dimensão foi uma OV-5, 5%-fenil-95%-dimetil polisiloxano, com 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,10  $\mu\text{m}$  de espessura de fase estacionária (Ohio Valley Specialty Company, USA). Na segunda dimensão, foi utilizada uma coluna capilar DB-17MS, 50%-fenil-50%-dimetil polisiloxano, com 2,15 m de comprimento, 0,18 mm de diâmetro interno e 0,18  $\mu\text{m}$  de espessura de fase estacionária, adquirida da Agilent Technologies - J&W Scientific (Palo Alto, CA, EUA).

O gás de arraste utilizado foi hélio ultrapuro, a um fluxo de 0,91  $\text{mL min}^{-1}$ . O volume de injeção foi de 1  $\mu\text{L}$ , no modo *splitless*, realizado em injetor automático AOC 20i. As temperaturas do injetor, da interface e da fonte de íons foram mantidas a 300  $^{\circ}\text{C}$ . A energia para ionização por impacto eletrônico foi de 70 eV. O modo de análise adotado foi o de varredura de espectro total (*full scan*), com varredura de 50 a 350 Daltons. A programação de temperatura do forno foi de: temperatura inicial (40  $^{\circ}\text{C}$ ) com um aquecimento de 3  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , até 120  $^{\circ}\text{C}$ , seguida de um aquecimento a 2  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , até 200  $^{\circ}\text{C}$ , totalizando 75,6 min de análise.

Foi utilizado um modulador térmico do tipo *loop* (ZX1-GC $\times$ GC, Zoex, Houston, TX, USA), que utiliza gás resfriado por nitrogênio líquido e gás aquecido pelo próprio

forno do cromatógrafo. O período de modulação empregado foi de 5 s, com um período de jato quente de 375 ms.

### 3.6.1.1. Tratamento de Dados

Para o tratamento dos dados bidimensionais foi utilizado o *software* GC Image 2.2b1 (Zoex Corporation, Houston, Texas, USA).

Na GCxGC, após a transformação realizada pelo *software* nos dados gerados, é produzido um diagrama de cores, nos quais os picos são representados por *blobs*. O termo *blob*, na literatura relacionada a processamento de imagem digital, significa um conjunto de pixels que são mais brilhantes, ou mais escuros, que a região ao seu redor. [139]

A identificação positiva dos compostos presentes na fração orgânica do bio-óleo pirolítico da casca de arroz foi realizada mediante a comparação dos tempos de retenção da primeira e segunda dimensão e dos espectros de massas obtidos para os analitos com os obtidos para os padrões listados no item 3.1.2.

Os demais compostos foram identificados tentativamente, mediante a comparação dos espectros de massas obtidos para os analitos com os presentes na biblioteca NIST, versão 05. Foram considerados apenas os compostos que apresentaram similaridade espectral com a biblioteca de no mínimo 80% para a análise bidimensional. Para aumentar a confiabilidade na identificação dos compostos, foram calculados, mediante a equação de Van den Dool e Kratz (**Equação 4**),<sup>[125]</sup> os índices de retenção com programação linear de temperatura (LTPRI, do inglês *linear temperature programmed retention index*) para os compostos detectados. Para isto, foi realizada a análise de uma mistura de padrões de alcanos lineares (C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>), preparada em hexano destilado, na concentração de 1% v/v, nas mesmas condições cromatográficas utilizadas nas análises da fração orgânica do bio-óleo estudado. Os LTPRI obtidos experimentalmente foram comparados com os reportados na literatura científica.<sup>[126]</sup>

$$LTPRI = 100 \times \left( n + \frac{t_{R(i)} - t_{R(n)}}{t_{R(n+1)} - t_{R(n)}} \right) \quad (4)$$

Na qual:

- LTPRI é o índice de retenção com programação linear de temperatura
- $t_{R(i)}$  é o tempo de retenção do composto desconhecido;
- $t_{R(n)}$  é o tempo de retenção do alcano linear menos retido pela fase estacionária do que o composto  $i$ ;
- $t_{R(n+1)}$  é o tempo de retenção do alcano linear mais retido pela fase estacionária do que o composto  $i$ ;

Os compostos foram considerados tentativamente identificados por LTPRI apenas quando o valor da diferença (em módulo) entre o LTPRI da literatura e o experimental foi menor ou igual a 20 unidades.

### 3.6.2. HPLC

Todos os experimentos no HPLC foram realizados utilizando uma coluna C18 Phenomenex® 250 mm x 4,6 mm, com tamanho de partícula de 4  $\mu$ m (Kinetex, EUA). As análises por HPLC-DAD foram realizadas em um sistema de HPLC da Shimadzu modelo 20-AD, que consiste em uma bomba binária equipada com um degaseificador de fase móvel DGU-20A3, forno de aquecimento de coluna CTO-20A e detector de arranjo de diodos (DAD) SPD-M-20A, o qual operou em 280 nm, com uma resolução de 1 nm. O volume de injeção foi de 10  $\mu$ L e a fase móvel composta por água Milli-Q (fase A) e metanol (fase B), na vazão de 0,8 mL.min<sup>-1</sup> de acordo com o seguinte gradiente: 0 min, 5% B; 5 min, 5% B; 40 min, 35% B; 50 min, 70% B; 55 min, 70% B; 56 min, 5% B; 60 min, 5% B. A temperatura da coluna foi de 30 °C. Os dados foram adquiridos e processados através do *software LCsolution* versão 1,25 da Shimadzu (corporação Shimadzu, Japão).

#### 3.6.2.1. Amostras

A amostra de fase aquosa obtida a partir da pirólise da casca de arroz foi diluída em água Milli-Q, na razão de 1:40 (v/v) e filtrada através de uma membrana de PTFE de 0,20  $\mu$ m de tamanho de poro. O extrato de metanol obtido a partir do procedimento

de SPE foi diluído em uma razão de 1:20 (v/v) e após, filtrado através da membrana similar, PTFE.

### 3.6.2.2. Validação do Método

Uma solução de mix de padrões de fenóis, furfurais e cetonas foi preparada em metanol. Também foram preparadas soluções a partir desse mix para a curva de calibração (1 a 250 mg mL<sup>-1</sup>), para a avaliação da linearidade, usando a fase móvel e injetada no HPLC. Os dados da área do pico versus concentração foram tratados por regressão linear dos mínimos quadrados. Os parâmetros analíticos avaliados durante validação do equipamento foram: especificidade, precisão, linearidade, limites de detecção e quantificação.

A especificidade do método foi verificada através da análise da solução de mix de padrões e das amostras. As bandas de hidroquinona, 1,2-di-hidroxibenzeno (catecol), 5-hidroximetilfurfural, 1,3-benzenodiol (resorcinol), 3-metil-1,2-ciclopentanona, 4-hidroxibenzaldeído, 2-metoxifenol (guaiacol), 2,6-dimetoxifenol (siringol), 5-metilfurfural, fenol, furfural e álcool vanílico foram confirmadas através da comparação dos valores de tempo de retenção e das bandas dos espectros com os padrões. A pureza do pico foi avaliada pela comparação dos espectros em três níveis de diferentes posições, isto é, no início, no vértice e no final do pico.

Para o teste de precisão, foram feitas as determinações da variação de repetibilidade (*intraday*) e de reprodutibilidade (*interday*) dos padrões, a partir do ponto médio da curva de calibração.

A gama de linearidade de cada composto foi determinada pela avaliação das curvas de regressão linear através do gráfico (área de pico versus a concentração de padrão adicionado) e expresso pelo coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>).<sup>[127]</sup>

O limite de detecção (LOD) é a menor quantidade de analito em uma amostra, que pode ser detectado, mas não necessariamente quantificado. O limite de quantificação (LOQ) é a mais baixa quantidade de analito em uma amostra, que pode ser determinada quantitativamente com precisão e exatidão. Os limites de quantificação e de detecção foram determinados utilizando as **Equações 5 e 6**:

$$LOD = 10 \times \frac{\sigma}{S} \quad (5)$$

$$LOD = 3,3 \times \frac{\sigma}{S} \quad (6)$$

Onde  $\sigma$  é o desvio padrão da intercepção da curva e S é a inclinação da curva de calibração.

## ***RESULTADOS E DISCUSSÃO***

---

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. PIRÓLISE DA CASCA DE ARROZ

Foram realizados 3 experimentos, utilizando as condições descritas no item 3.2. A média dos rendimentos de produto sólido encontrados foi  $(47,0 \pm 0,5)\%$ . Os rendimentos encontrados para a fração aquosa, orgânica e gases nesta condição foram  $(26,3 \pm 0,9)\%$ ,  $(8,8 \pm 0,5)\%$  e  $(19,0 \pm 0,7)\%$ , respectivamente.

### 4.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA POR CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM ANALISADOR QUADRUPOLAR

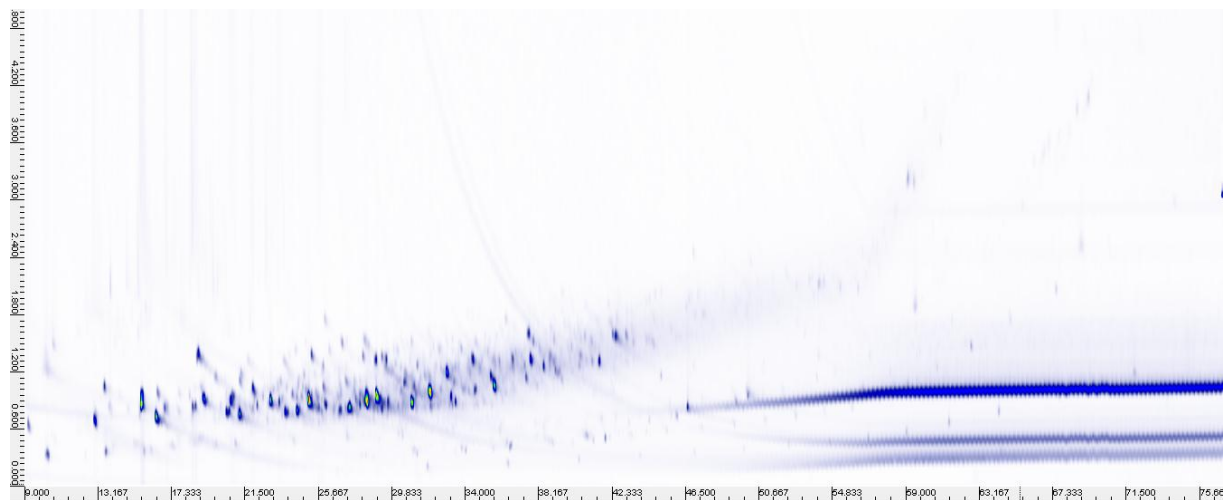
A GC×GC/qMS é uma ferramenta analítica poderosa, devido a sua maior capacidade de pico, seletividade, detectabilidade, eluição estruturalmente organizada dos analitos no plano bidimensional, entre outros aspectos. Assim, o uso desta técnica permite o estudo de matrizes complexas tais como petróleo, fragrâncias, amostras de origem ambiental, alimentos, forense e bio-óleos.<sup>[33,128–131]</sup>

Para a análise por GC×GC/qMS, foi analisado o bio-óleo obtido nas condições de pirólise citadas anteriormente no presente estudo.

A **Figura 14** apresenta o diagrama de cores obtido mediante análise da fração orgânica do bio-óleo obtido pela pirólise da CA, mostrando o perfil cromatográfico obtido utilizando o sistema GC×GC/qMS. A **Tabela III** apresenta os compostos tentativa e positivamente identificados e suas respectivas classes, bem como seus tempos de retenção na primeira ( $^1t_R$ ) e segunda ( $^2t_R$ ) dimensão, volumes percentuais (%V), índices de retenção experimentais (LTPRI<sub>Exp</sub>) e da literatura (LTPRI<sub>Lit</sub>) e a diferença entre o índice de retenção experimental e da literatura ( $\Delta\text{LTPRI} = \text{LTPRI}_{\text{Exp}} - \text{LTPRI}_{\text{Lit}}$ ). Para avaliar a contribuição de cada composto para o volume total foi utilizada uma abordagem semi-quantitativa, que desconsidera o fator de resposta de cada composto e apenas considera a diferença de volume entre os picos. Nessa abordagem, a soma de todos os volumes dos picos detectados (desconsiderando-se os volumes correspondentes à sangria da coluna e solvente) foi considerada 100% da



amostra e para cada pico foi calculado o volume percentual relativo (a razão entre o volume do pico e o volume total, multiplicada por 100).



**Figura 14.** Cromatograma da fração orgânica do bio-óleo proveniente da pirólise da CA por GC×GC/qMS, expresso na forma de diagrama de cores. Condições cromatográficas descritas na Parte Experimental, item 3.6.1.

**Tabela III.** Resultados das análises por GCxGC/qMS do bio-óleo obtido a partir da pirólise da casca de arroz.

#	Nome do composto	Classe	<sup>1</sup> t <sub>R</sub>	<sup>2</sup> t <sub>R</sub>	%V	LTPRI <sub>Exp</sub>	LTPRI <sub>Lit</sub>	ΔLTPRI
1	Ácido Propanoico	Ácido	10,25	0,33	0,65	698	700	-2
2	Di-terc-Butilmetano	HC alifático saturado	13,00	0,66	1,45	770	775	-5
3	2-Hexanona	Cetona	13,50	1,05	0,55	783	788	-5
4	Ácido butanoico	Ácido	13,58	0,36	0,39	785	790	-5
5	Furfural <sup>1</sup>	Aldeído	15,58	0,84	3,79	835	831	4
6	Ácido Isovalérico	Ácido	15,75	0,36	0,42	840	839	1
7	2-Furano-metanol	Álcool	16,42	0,72	2,67	856	855	1
8	3-Metil-2-hexanona	Cetona	16,50	0,99	0,43	858	851	7
9	Acetato Acetonílico	Éster	16,92	0,81	0,79	869	867	2
10	Ácido α-metilcrotônico	Ácido	18,33	0,93	0,12	905	921	-16
11	2-Metil-2-ciclopentenona	Cetona	18,50	0,84	0,50	909	910	-1
12	Acetilfurano	Furano	18,67	0,84	0,52	914	916	-2
13	γ-Crotonolactona	Éster	18,83	1,38	1,70	918	916	2
14	2-Hidroxiciclopent-2-en-1-ona	Cetona	19,17	0,90	2,27	927	927	0
15	β-Angelica lactona	Éster	19,83	1,14	0,40	945	938	7
16	Acetato de 2-oxobutil	Éster	20,42	0,78	0,71	961	964	-3
17	5-Metilfurfural	Aldeído	20,67	0,90	1,85	968	967	1
18	Ácido Caproico	Ácido	20,92	0,45	0,39	975	978	-3
19	Fenol <sup>1</sup>	Fenol	21,17	0,75	2,44	982	981	1
20	α-Metil-γ-crotonolactona	Éster	21,25	1,17	0,24	984	989	-5
21	2-Butiltetrahidrofurano	Furano	22,17	0,84	0,43	1010	1026	-16
22	4,5-Dimetilciclohexen-2-ona	Cetona	22,50	0,93	0,30	1020	1016	4
23	3-Metil-1,2-ciclopentanodiona <sup>1</sup>	Cetona	22,92	0,90	2,15	1032	1043	-11
24	2,3-dimetil-2-ciclopentenona <sup>1</sup>	Cetona	23,42	0,87	0,66	1046	1043	3
25	5-Metildecano	HC alifático saturado	23,50	1,08	0,21	1049	1056	-7

26	<i>o</i> -Cresol	Fenol	23,75	0,78	1,37	1056	1053	3
27	<i>p</i> -Cresol <sup>1</sup>	Fenol	24,42	0,78	1,89	1076	1078	-2
28	<i>trans</i> -3-Octen-1-ol	Álcool	24,67	0,93	0,26	1083	1066	17
29	<i>o</i> -Guaiacol <sup>1</sup>	Fenol	25,08	0,90	4,54	1095	1095	0
30	Undecano <sup>1</sup>	HC alifático saturado	25,25	1,38	0,62	1100	1100	0
31	2,6-Xilenol	Fenol	25,67	0,81	0,94	1114	1114	0
32	2-Metilbenzofurano	Furano	25,83	0,78	0,42	1119	1123	-4
33	Maltol	Cetona	25,92	1,02	0,71	1122	1114	8
34	( <i>Z</i> )-2-Undeceno	HC alifático insaturado	26,08	0,84	1,25	1127	1114	13
35	<i>p</i> -Etilfenol	Fenol	26,50	0,78	0,61	1141	1153	-12
36	<i>p</i> -Xilenol <sup>1</sup>	Fenol	26,92	0,78	1,12	1154	1153	1
37	3,5-Xilenol <sup>1</sup>	Fenol	27,42	0,81	2,53	1170	1169	1
38	<i>p</i> -Creosol	Fenol	28,00	0,84	1,12	1189	1187	2
39	Dodecano	HC alifático saturado	28,33	0,33	0,05	1200	1200	0
40	Isocreosol	Fenol	28,42	0,87	4,89	1203	1201	2
41	Cumarano	Furano	28,92	0,93	4,59	1220	1221	-1
42	4,7-Dimetilbenzofurano	Furano	29,25	0,81	1,21	1231	1220	11
43	3,4-Dimetoxitolueno	Éter aromático	29,58	0,87	1,71	1243	1246	-3
44	<i>p</i> -Propilfenol	Fenol	30,17	0,84	0,49	1263	1256	7
45	Metilcatecol	Fenol	30,33	0,99	0,63	1269	1263	6
46	2,3-Dihidroxianisol	Fenol	30,50	1,08	1,23	1274	1272	2
47	<i>p</i> -Etilguaiacol	Fenol	30,92	0,87	2,86	1289	1287	2
48	Etil guaiacol	Éter aromático	31,08	1,02	1,01	1294	1287	7
49	$\alpha$ -Indanona	Indanona	31,25	1,26	0,34	1300	1307	-7
50	Tridecano <sup>1</sup>	HC alifático saturado	31,25	0,33	0,10	1300	1300	0
51	<i>p</i> -Vinilguaiacol	Fenol	32,00	0,96	4,46	1327	1321	6
52	5-Indanol	Fenol	32,58	0,99	0,38	1348	1335	13

53	Siringol <sup>1</sup>	Fenol	32,92	1,20	2,26	1361	1361	0
54	3-Alilguaiacol	Fenol	33,17	0,93	1,45	1370	1362	8
55	<i>p</i> -Propilguaiacol	Fenol	33,42	0,87	0,95	1379	1382	-3
56	Tetradecano <sup>1</sup>	HC alifático saturado	33,92	5,37	0,26	1397	1400	-3
57	<i>m</i> -Eugenol	Fenol	34,17	0,99	0,36	1406	1392	14
58	Vanillina <sup>1</sup>	Fenol	34,42	1,32	1,30	1416	1411	5
59	( <i>Z</i> )-Isoeugenol	Fenol	34,50	0,99	1,12	1419	1423	-4
60	( <i>E</i> )-Isoeugenol	Fenol	35,58	1,05	2,78	1461	1465	-4
61	Levoglucoano	Açúcar	36,25	1,74	0,13	1487	1491	-4
62	Pentadecano <sup>1</sup>	HC alifático saturado	36,50	0,39	0,33	1497	1500	-3
63	Apocinina	Fenol	36,67	1,32	1,46	1503	1499	4
64	Vanilato de metila	Fenol	37,33	1,26	0,42	1531	1526	5
65	5-terc-Butilpirogalo	Fenol	37,42	1,14	0,80	1534	1526	8
66	Guaiacilacetona	Fenol	37,67	1,32	1,59	1545	1541	4
67	Acetoveratrona	Cetona aromática	38,42	1,26	1,24	1576	1573	3
68	Hexadecano <sup>1</sup>	HC alifático saturado	38,92	0,45	0,22	1597	1600	-3
69	Metoxieugenol	Fenol	39,25	1,17	1,27	1611	1609	2
70	Siringaldeído	Fenol	40,75	1,56	0,31	1678	1670	8
71	Acetosiringona	Fenol	42,33	1,59	0,64	1750	1744	6
72	Nonadecano <sup>1</sup>	HC alifático saturado	45,42	0,57	0,08	1900	1900	0
73	Eicosano <sup>1</sup>	HC alifático saturado	47,42	0,60	0,12	2000	2000	0
74	Heneicosano <sup>1</sup>	HC alifático saturado	49,25	0,63	0,12	2100	2100	0
75	Docosano <sup>1</sup>	HC alifático saturado	51,00	0,69	0,08	2195	2200	-5
76	Tricosano <sup>1</sup>	HC alifático saturado	52,75	0,72	0,07	2300	2300	0

**1:** Composto positivamente identificado mediante a comparação dos tempos de retenção da primeira e segunda dimensão obtidos para o analito e para o seu respectivo padrão; **2:** Composto tentativamente identificado somente pela comparação do espectro de massas obtido para o analito com o presente na biblioteca NIST 05 e pela estruturação obtida no diagrama de cores, devido à ausência do índice de retenção do respectivo composto na literatura; **HC:** Hidrocarboneto;  $^1t_R$ : tempos de retenção na primeira dimensão;  $^2t_R$ : tempos de retenção na segunda dimensão; **%V:** volumes percentuais; **LTPRIExp:** Índices de retenção experimentais; **LTPRILit:** Índices de retenção oriundos da literatura;  **$\Delta$ LTPRI:** Diferenças entre o índice de retenção experimental e da literatura (LTPRIExp - LTPRILit).

A utilização da técnica de GCxGC/qMS, possibilitou a identificação de 76 compostos na fração orgânica do bio-óleo obtido pela pirólise da casca de arroz, correspondendo a um percentual de volume de aproximadamente 86,72% do total da amostra, considerado um valor elevado quando comparado aos percentuais de identificação obtidos nas análises por cromatografia gasosa convencional. Desse total, 21 compostos (24,7% em volume) foram positivamente identificados com o uso de padrões, 21 compostos (62,0% em volume) foram tentativamente identificados, mediante a comparação dos espectros obtido experimentalmente com os da biblioteca NIST e dos LTPRI experimentais com os da literatura. Vale destacar a coerência entre os valores de LTPRI experimentais e os oriundos da literatura, representada pelos baixos valores de  $\Delta$ LTPRI.

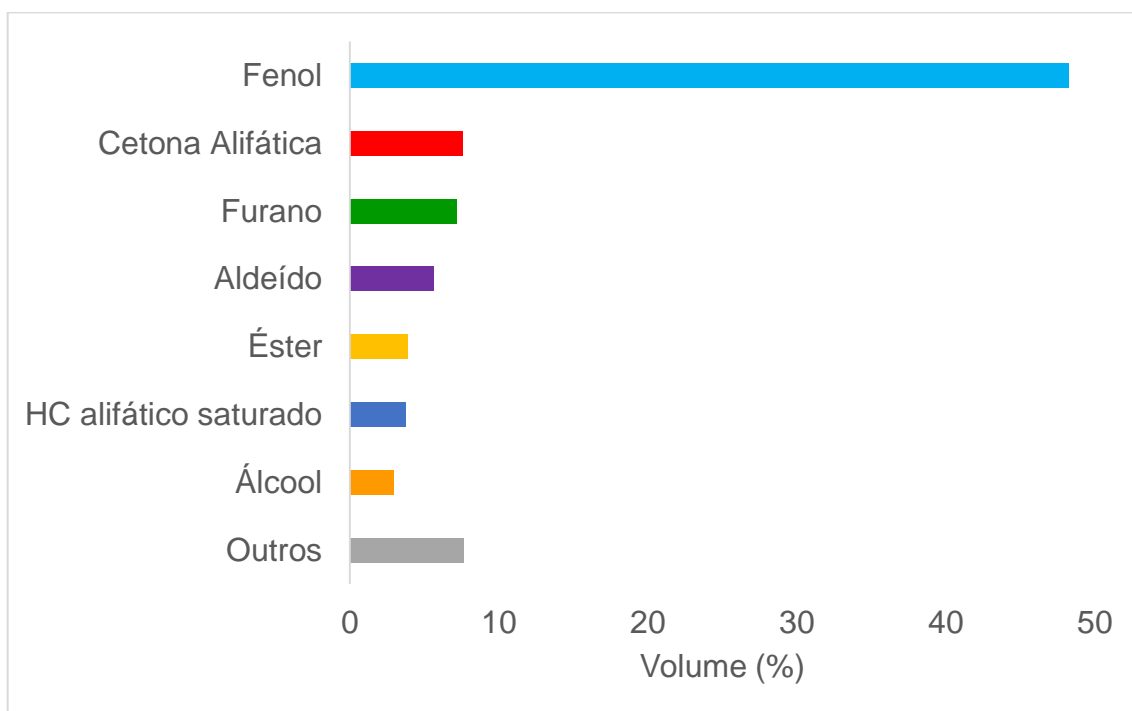
Os compostos detectados no bio-óleo oriundo da pirólise da casca de arroz pertencem às classes distintas como: fenóis, ácidos, cetonas, aldeídos, álcoois, ésteres, furanos, hidrocarbonetos, éteres e derivados de açúcares.

O resultado da análise qualitativa e semi-quantitativa das classes de compostos identificadas nesta amostra está representado na **Tabela 4**, podendo ser melhor observado na **Figura 15**.

**Tabela IV:** Distribuição qualitativa e semi-quantitativa das classes de compostos identificados na amostra de fração orgânica de bio-óleo da casca de arroz analisada por GCxGC/qMS.

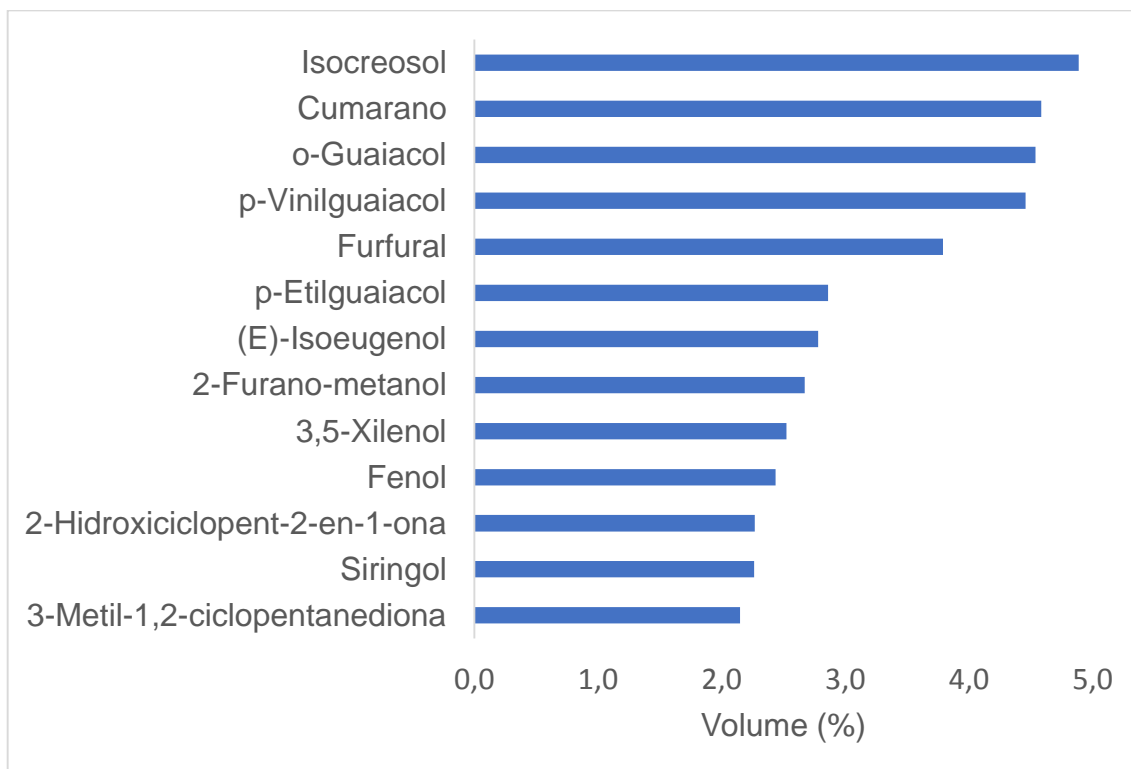
<b>Classes</b>	<b>N° de Compostos</b>	<b>% Volume</b>
Fenóis	30	48,21
Cetona Alifática	8	7,56
Furano	5	7,17
Aldeído	2	5,64
Éster	5	3,84
HC Alifático Sat.	13	3,71
Álcool	2	2,93
Outros	11	7,66

(\*) Outros: ácidos, HC alifático insaturado, éter aromático, indanona, cetona aromática, açúcar.



**Figura 15.** Distribuição das classes de compostos em termos de volume percentual obtidos na análise da fração orgânica do bio-óleo pirolítico da casca de arroz por GCxGC/qMS.

Da totalidade de compostos identificados mediante a análise cromatográfica bidimensional abrangente, 13 destes podem ser considerados majoritários, isto é, ocupam um volume percentual relativo superior a 2,0%. A **Figura 16** apresenta a distribuição dos volumes percentuais desses 13 componentes.



**Figura 16.** Distribuição semi-quantitativa dos 13 compostos majoritários (volume percentual superior a 1% na amostra) identificados na fração orgânica do bio-óleo pirolítico da casca de arroz por GC×GC/qMS.

O composto majoritário para esta amostra é o isocreosol, com um percentual volumétrico de 4,89%. O segundo composto com maior abundância relativa é o cumarano, apresentando uma abundância relativa de 4,59% na amostra.

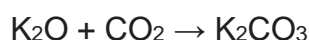
Em termos de volume percentual, a classe de compostos identificados mais abundante na fração orgânica deste bio-óleo é a dos fenóis, oriundos da degradação térmica da lignina,<sup>[32,133]</sup> com 30 compostos identificados, representando aproximadamente 48,21% em volume da amostra. Os compostos majoritários (volume percentual superior a 2%) desta classe são: isocreosol (4,89%), o-Guaiacol (4,54%), p-Vinilguaiacol (4,46%), p-Etilguaiacol (2,86%), (E)-Isoeugenol (2,78%), 3,5-Xilenol (2,53%), Fenol (2,44 %).

#### 4.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO – BRUNNAUER-EMMET-TELLER (BET)

De acordo com a literatura, por exemplo, o estudo de Adinata *et al.*,<sup>[133]</sup> as áreas superficiais específicas de carvões ativados com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aumentam com a



temperatura de carbonização até 800 °C e diminuem um pouco quando as temperaturas mais elevadas são aplicadas. A reação entre material carbonáceo e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, depende fortemente da quantidade do agente ativador acrescentado. Conforme relatado na literatura,<sup>[134]</sup> o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> foi reduzido pelo carbono em íon potássio e monóxido de carbono, de acordo com a **Reação 1**:



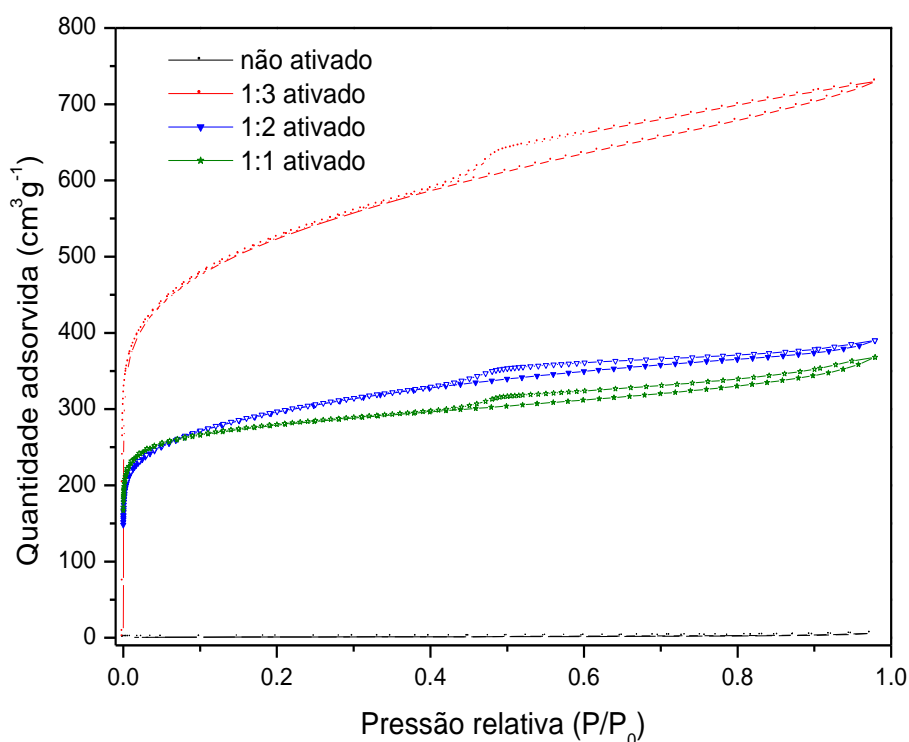
Os átomos de CO<sub>2</sub> são removidos do sistema a alta temperatura, portanto, a área superficial e volume de poros podem aumentar.

A partir da curva de adsorção de N<sub>2</sub> do produto sólido obtido da pirólise da casca de arroz e do carvão ativado variando a quantidade de agente ativante (**Figura 17**), foi possível ver que há uma baixa adsorção de nitrogênio para o produto não ativado, devido a sua baixa área superficial, em torno de 3,8 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Os valores de áreas de superfície muito baixas sugerem que poros podem ser parcialmente fechados, dificultando o acesso para adsorção. Este resultado significa que não seria indicado o uso desse produto como adsorvente.

Foi melhorada pela ativação química, conforme o item 3.3 a capacidade de adsorção do produto sólido, e neste caso a área superficial aumentou consideravelmente, para 1848 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, demonstrando a grande eficácia dessa técnica. Portanto, com esse grande aumento da área superficial, o carvão ativado tornou-se um material de grande potencial de adsorção. Podemos também observar que na mesma condição de temperatura e tempo de ativação, mas em diferentes razões mássica de 1:2 e 1:1 de carvão/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a área de superfície foi relativamente grande, mas ainda a condição de ativação química 1:3 prevalece como sendo a mais indicada apontando maiores valores de área de superfície e volume de poros, o que podemos observar melhor na **Tabela 5**.

**Tabela V:** Área de superfície e volume de poros do produto sólido não ativado e do carvão ativado

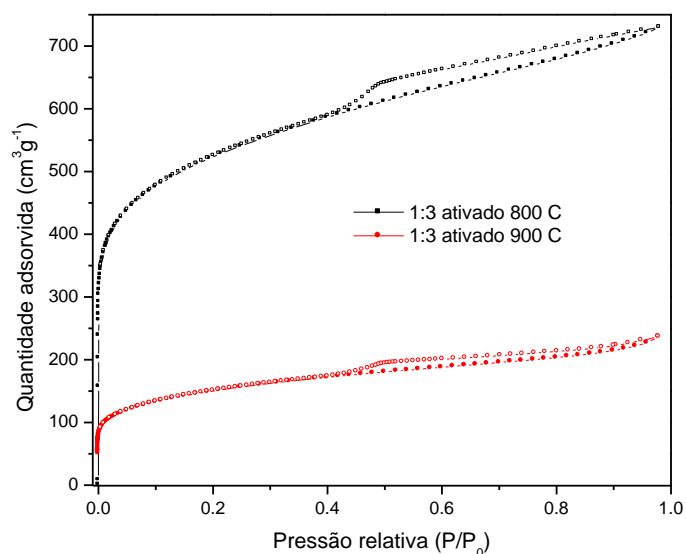
Material	BET área de superfície ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	BJH volume de poro ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )
Produto sólido não ativado	$3,8 \pm 0,3$	$0,008 \pm 0,002$
Carvão ativado/1:3/800	$1848 \pm 20$	$0,79 \pm 0,01$
Carvão ativado/1:2/800	$1045 \pm 10$	$0,48 \pm 0,01$
Carvão ativado/1:1/800	$997 \pm 10$	$0,27 \pm 0,01$

**Figura 17.** Isotherma de adsorção de  $\text{N}_2$  para o produto sólido não ativado e para o carvão ativado a  $800^\circ\text{C}$  e diferentes razões mássicas de agente ativante.

Foi observado na literatura que com a elevação de temperatura se produz um material mesoporoso. <sup>[135]</sup> Com base nesta informação foi ativado o resíduo da pirólise da casca de arroz também a  $900^\circ\text{C}$  onde foi possível observar claramente que com a elevação a  $900^\circ\text{C}$  ocorreu uma diminuição na quantidade de microporos, em torno de 1 nm de diâmetro (**Figura 18**), apresentando uma área de  $500 \pm 8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e um volume de poros de  $0,27 \pm 0,01 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . O perfil de adsorção é típico de materiais microporosos

(abaixo de 2 nm). Isso porque para baixos valores de  $P/P_0$  há uma curva que corresponde ao rápido preenchimento dos poros pelo nitrogênio, formando a monocamada.<sup>[136]</sup>

A distribuição de tamanho de poro BJH (**Figura 19**) revela perfil semelhante para ambos os materiais. No entanto, a distribuição do tamanho dos poros DFT (**Figura 20**), é mais adequada para a análise de microporosidade.



**Figura 18.** Análise textural para carvão ativado a 800 e 900 °C com razão mássica carvão/ K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de 1:3.

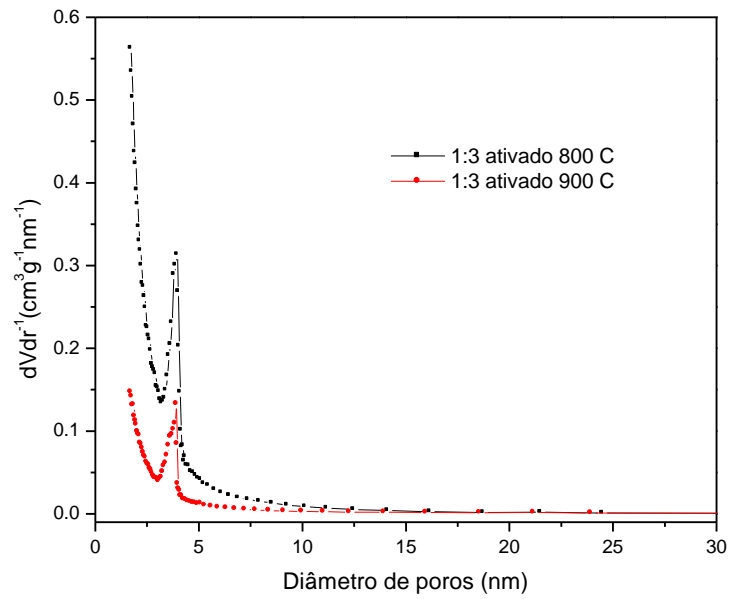


Figura 19. BJH tamanho dos poros e distribuição.

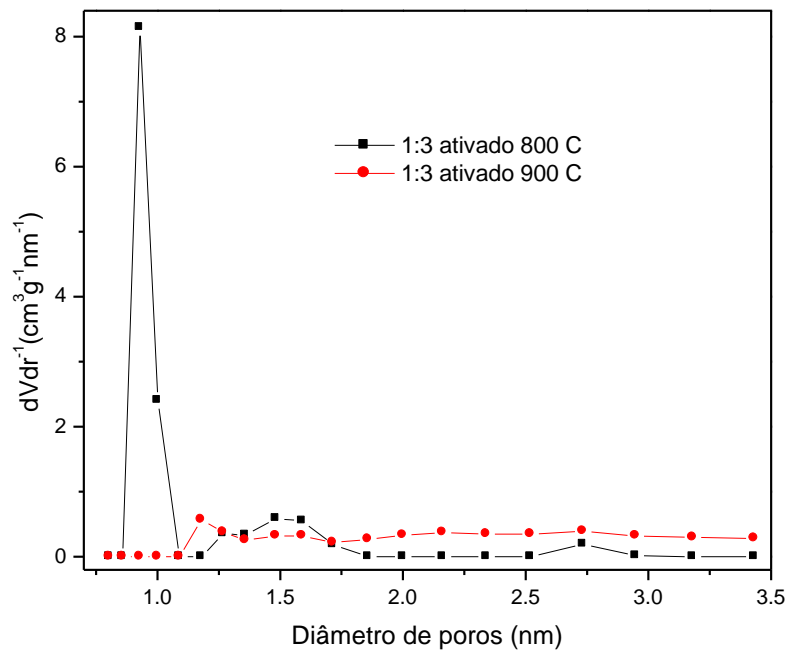


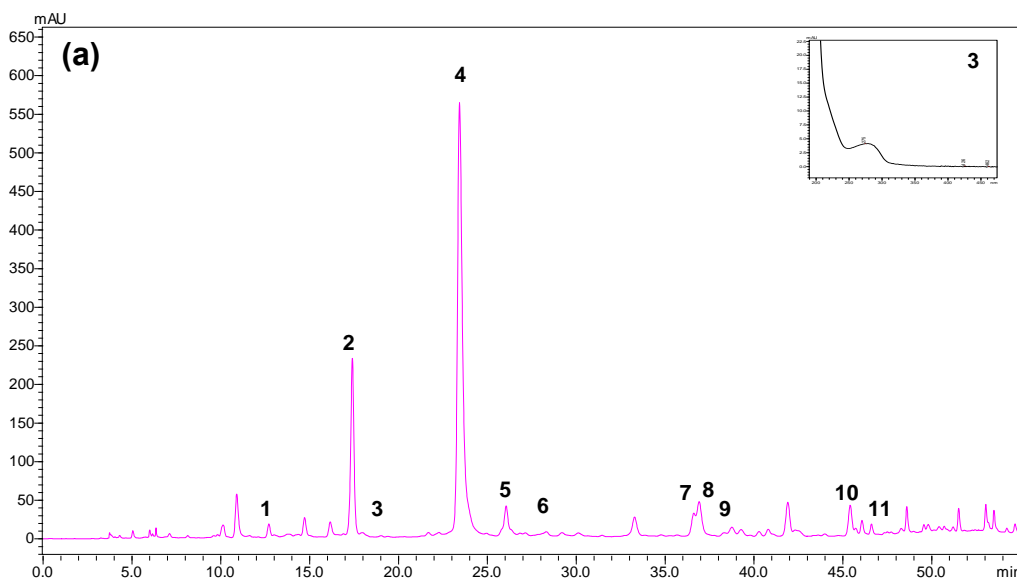
Figura 20. DFT distribuição de tamanho de poros.

A Figura 19 apresenta a região de mesoporos, em uma pequena elevação, em aproximadamente 4 nm, e abaixo de 2 nm, uma grande região de microporos. Na

**Figura 20** também podemos observar essa grande quantidade de microporos no material, principalmente com diâmetro de poros de 1,0 nm.

#### 4.4. ANÁLISE QUALITATIVA E QUANTITATIVA POR HPLC-PDA

A **Figura 21** mostra o cromatograma do HPLC-PDA da fase aquosa (FA) derivada a partir do bio-óleo de casca de arroz (analisada em 280 nm, sendo o comprimento de onda adequado para classes químicas dos compostos sob investigação). Como pode ser observado, foi possível identificar 11 compostos (**Tabela 6**), incluindo os majoritários. Todos os compostos identificados foram confirmados por comparação do tempo de retenção e dos espectros com os padrões e, em seguida, foram quantificados usando o método do padrão externo.



**Figura 21(a):** Cromatograma a 280 nm para a fase aquosa de casca de arroz (FA), com o espectro de absorção para o resorcinol apresentado no canto superior direito.

**Tabela VI:** Compostos identificados na fase aquosa da casca de arroz.

Compostos Identificados	Picos do Cromatograma
Hidroquinona	1
5-hidroximetilfurfural	2
Guaiacol	10
3-metil-1,2-ciclopentadienona	5
2,6-dimetoxifenol	11
5-metilfurfural	8
Álcool homovanílico	6
Fenol	9
4-Hidroxibenzaldeído	7
Furfural	4
Resorcinol	3

Os compostos identificados na FA de casca de arroz pertencem principalmente às classes químicas de fenóis, furanos e cetonas com uma composição semelhante as descritas em trabalhos anteriores, como por exemplo o desenvolvido por Tomasini et al.,<sup>[137]</sup> o qual analisou por cromatografia líquida as FAs obtidas a partir da fibra de coco, palha e bagaço de cana.

Os furaldeídos e cetonas são principalmente produzido a partir de celulose e hemicelulose por altas temperaturas de pirólise, enquanto os fenóis são produzidos principalmente a partir de lignina.

Na **Tabela 6** são apresentados os resultados dos parâmetros analíticos (linearidade, precisão, LOD e LOQ) obtidos no método de validação e a concentração dos compostos identificados (média de três análises). Como pode ser observado na **Tabela 7**, as curvas de calibração mostraram uma boa linearidade avaliada pelo fator de determinação ( $R^2$ ), no intervalo das concentrações estudadas. Os valores encontrados para  $R^2$  estavam entre 0,996-0,999 para todos os 11 compostos. Um

valor de  $R^2$  elevado (perto de 1,0) indica um grande nível de relacionamento linear entre a área do pico e a concentração dos compostos. Os testes de precisão por “*intraday*” e “*interday*” (expressos em termos de RSD%) apresentaram valores inferiores a 6,12% para todos os compostos. Estes baixos valores de RSD% sugerem uma boa precisão do método desenvolvido. Os valores de LOD variaram de 0,006 para hidroquinona a 0,97 para 5-metilfurfural, enquanto que o LOQ variou 0,02 a 2,96 para os mesmos compostos. A especificidade do método foi também avaliada e os resultados indicaram que os picos identificados são espectralmente puros, dessa forma, não havendo a coeluição dos picos.

**Tabela VII:** Parâmetros analíticos de validação e concentrações dos compostos identificados.

Compostos	Faixa de validação (mg/L) <sup>a</sup>	Coefficiente de correlação	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)	Precisão <i>intraday</i> RSD(%) <sup>b</sup> n=6	Precisão <i>interday</i> RSD(%) <sup>c</sup> n=6	Concentração (mg/L) ± SD
Hidroquinona	10-250	0,998	0,006	0,02	5,31	5,24	480,10 ± 0,02
5-hidroximetilfurfural	1-150	0,999	0,17	0,53	5,41	5,05	1082,3 ± 2,7
Guaiacol	1-150	0,999	0,022	0,068	5,17	3,16	1932,5 ± 0,4
3-metil-1,2-ciclopentadienona	10-250	0,999	0,89	2,71	5,45	3,23	1360,6 ± 0,1
2,6-dimetoxifenol	1-60	0,998	0,31	0,95	6,12	5,10	338,9 ± 0,1
5-metilfurfural	5-75	0,998	0,97	2,96	4,92	3,56	398,2 ± 0,1
Álcool homovanílico	1-100	0,998	0,21	0,65	5,03	3,09	238,26
Fenol	5-150	0,999	0,23	0,71	5,27	5,06	768,36
4-Hidroxibenzaldeído	1-30	0,998	0,10	0,32	4,59	5,61	214,22 ± 0,04
Furfural	1-100	0,998	0,19	0,58	0,09	0,44	3520,8 ± 0,7
Resorcinol	1-250	0,999	0,46	1,39	5,51	2,99	97,4 ± 0,1

(a) As curvas de calibração foram feitas, pelo menos, seis vezes.

(b) Para o ensaio de desvio padrão relativo no mesmo dia, um mix de padrões foi injetado seis vezes.

(c) Para o ensaio de desvio padrão relativo que realizou-se em três dias diferentes, um mix de padrões foi injetado seis vezes.

De acordo com a pesquisa realizada na literatura, não há nenhum estudo sobre a quantificação da fase aquosa da casca de arroz por HPLC-PDA e os resultados da

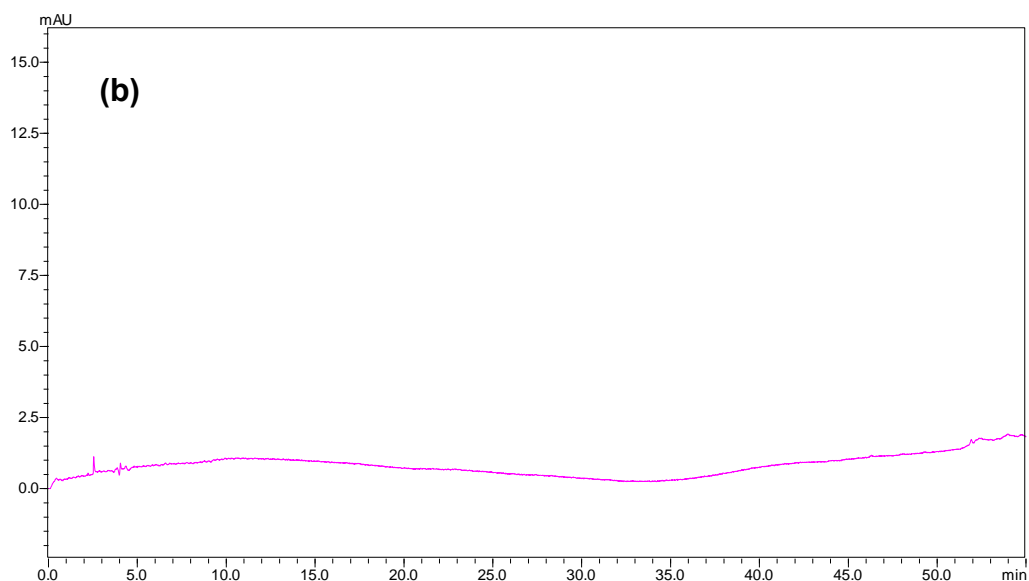
precisão, linearidade, LOD, LOQ e especificidade do método desenvolvido, demonstram que o método desenvolvido pode ser empregado com sucesso para a quantificação de compostos em fase aquosa de bio-óleos.

No que refere à composição química (**Tabela 6**), o furfural foi o composto majoritário (3520,8 mg L<sup>-1</sup>) seguido por guaiacol (1932 mg L<sup>-1</sup>), 3-metil-1,2-ciclopentadienona (1360 mgL<sup>-1</sup>) e 5-hidroximetilfurfural (HMF) (1,082 mg L<sup>-1</sup>). Outros compostos identificados também estão presentes na amostra em concentrações entre 97 e 768 mg L<sup>-1</sup>. Também é interessante notar que os furaldeídos foram obtidos em alta concentração na fase aquosa de casca de arroz, em contraste com a fase orgânica, que mostram composição predominantemente compostos fenólicos como relatado por Moraes *et al.*<sup>[138]</sup> Estes autores descreveram a caracterização da fase orgânica a partir da pirólise de casca de arroz, identificando mais do que 37% (percentagem de área) de fenóis e menos do que 5% de aldeídos presentes na amostra. A grande concentração de produtos químicos de alto valor agregado na FA, tais como furfural, HMF e 5-metilfurfural, se isolados, podem ser uma matéria-prima alternativa viável na indústria. Por exemplo, pode-se citar o uso desses furaldeídos como lubrificantes, adesivos, plásticos e nylons; e também os fenóis como desinfetantes, resinas ou pesticidas.<sup>[139–141]</sup>

#### **4.5. Carvão ativado aplicada à SPE para remover compostos de fase aquosa a partir do bio-óleo**

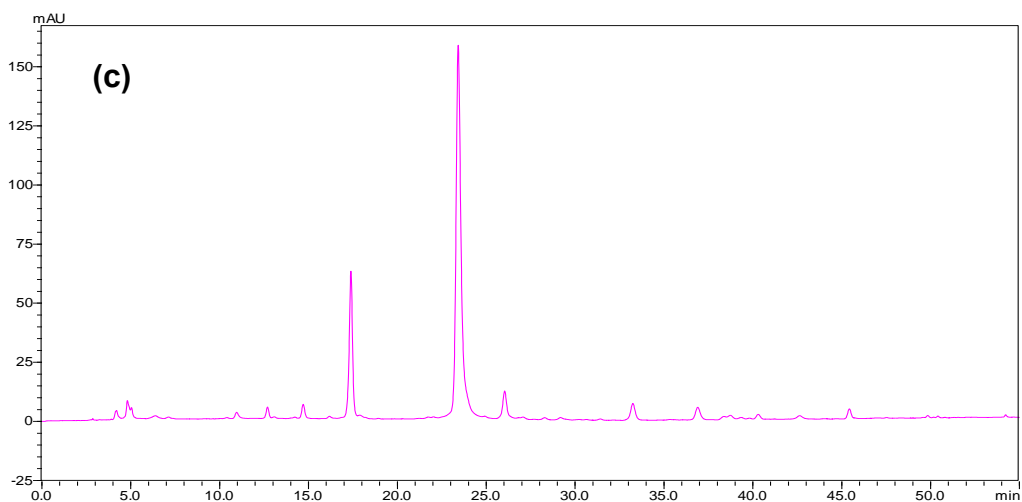
Após a validação do método da HPLC-PDA para a quantificação dos compostos, o procedimento de SPE foi realizado a fim de avaliar a eficiência do carvão ativado para remover os compostos presentes na fase aquosa. A **Figura 21(b)** mostra o cromatograma da amostra da fase aquosa após a extração em fase sólida, onde é possível verificar que todos os compostos foram retidos na fase sólida de carvão ativado no cartucho de SPE.





**Figura 21(b):** Cromatograma da Fase Aquosa após a extração em fase sólida (SPE).

Os compostos, após a retenção da fase sólida, foram extraídos com metanol e o cromatograma pode ser visualizado na **Figura 21(c)**. Os compostos não identificados no cromatograma mostraram concentrações inferiores aos limites de quantificação ou não foram detectados nos extratos.



**Figura 21 (c):** Cromatograma do extrato de metanol após a remoção de compostos.

As recuperações percentuais para as concentrações foram calculadas de acordo com o conteúdo inicial da fase aquosa, utilizando as curvas de calibração, e foram encontrados entre 44,43% e 117,82%. Os valores de recuperação percentuais, perto de 100%, indicaram um bom desempenho do método analítico. Como pode ser

observado, a eficácia da fase estacionária do carvão ativado difere significativamente entre os diversos compostos. Enquanto alguns analitos mostram excelentes recuperações, outros exibem uma interação muito forte com a fase estacionária, não sendo possível uma extração eficiente destes compostos. O carvão ativado utilizado neste trabalho é eficiente para a adsorção de compostos diferentes que podem estar presentes em águas residuais de pirólise, o que pode ser prejudicial ao meio ambiente, ou que podem futuramente ser recuperados para aplicações futuras.

## ***CONCLUSÃO***

---

## 5. CONCLUSÃO

A Biomassa (casca de arroz) pode ser pirolisada para a obtenção de produtos gasosos, líquidos (bio-óleos e fase aquosa) e sólidos (*biochar* e cinzas), sendo estes utilizados para diferentes finalidades. Observamos que a técnica cromatográfica GCxGC apresentou grande eficiência na caracterização do bio-óleo da casca de arroz pois possibilitou a separação dos compostos em classes químicas distintas devido a distribuição ordenada no espaço bidimensional e a separação dos analitos na segunda dimensão. Foram tentativamente identificados 76 compostos no bio-óleo da casca de arroz, que em termos de volume percentual, a classe mais abundante na fração orgânica deste bio-óleo é a dos fenóis. O composto majoritário para esta amostra foi o isocresol, com um percentual volumétrico de 4,89%. O segundo composto com maior abundância relativa foi o cumarano, apresentando uma abundância relativa de 4,59% na amostra. O processo de ativação química do produto sólido oriundo da pirólise da casca de arroz em proporção mássica 1:3/800 °C/2h, apresentou excelentes resultados através da análise de BET, aumentando significativamente a sua área de superfície. Nos testes realizados nas razões mássicas de 1:2 e 1:1, ocorreu uma diminuição da área de superfície quando comparado com a área de superfície encontrada na razão mássica de 1:3, o que demonstra que o processo é eficiente na condição 1:3/800 °C/2h, caracterizando ser um material com propriedades adsorventes. Ambos demonstraram a presença de microporos.

Com o aumento da temperatura de ativação química para 900 °C na condição mássica de 1:3 observou-se a diminuição da área e da presença de microporos.

O processo de SPE utilizando o carvão ativado como fase sólida apresentou ser um bom método de extração dos compostos da fase aquosa, verificado por validação do método analítico HPLC-PDA.

Na fase aquosa o furfural foi o composto majoritário (3520 mg L<sup>-1</sup>) seguido por guaiacol (1932 mg L<sup>-1</sup>), 3-metil-1,2-ciclopentadienona (1360 mg L<sup>-1</sup>) e 5-hidroxi-metilfurfural (HMF) (1,082 mg L<sup>-1</sup>). Outros compostos identificados também estão presentes na amostra em concentrações entre 97 e 768 mg L<sup>-1</sup>.

O carvão ativado utilizado neste estudo pode ser eficiente para a adsorção de diferentes compostos que podem estar presentes em águas residuais de pirólise, sendo prejudicial ao meio ambiente.

## ***REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

---

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] F. L. Camargo, Estudo Da Pirólise Rápida de Bagaço de Cana Em Reator de Leito Fluidizado Borbulhante, UNICAMP, **2006**.
- [2] J. M. Mesa Pérez, J. D. Rocha, E. Olivares, L. A. Barboza, L. E. Brossard, L. E. B. Junior, Cromatografia gasosa bidimensional abrangente aplicada à análise qualitativa dos componentes majoritários do bio-óleo da pirólise de bagaço de laranja, *Analytica* **2003**, *4*, 32–36.
- [3] M. R. P. Samaniego, Uso de Biocombustível Da Pirólise Rápida Da Palha de Cana Em Um Motor de Ciclo Otto, UNICAMP, **2007**.
- [4] A. L. Cardoso, Biorrefinaria: Investigação de Processos Físico-Químico, Fermentativo E Térmico Para O Aproveitamento de Serragem de Eucalipto, UFSM, **2009**.
- [5] A. F. Martins, J. Diniz, J. A. Stahl, Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto, *Quim. Nova* **2007**, *30*, 873–878.
- [6] J. Diniz, A. L. Cardoso, J. A. Stahl, M. A. Villetti, A. F. Martins, Poder calorífico da casca de arroz, caroço de pêssigo, serragem de eucalipto e de seus produtos de Área temática: Fenômenos de Transporte e Sistemas Particulados de pirólise, *Ciência e Nat.* **2004**, *26*, 25–32.
- [7] GÓMEZ, E. O. Estudo da pirólise rápida de capim elefante em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão. 2002. 369 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
- [8] E. Natarajan, G. E. Sundaram, Pyrolysis of rice husks in a fixed bed reactor, *World Acad. Sci. Eng. Technol.* **2009**, *56*.
- [9] C. Acikgoz, O. M. Kockar, Characterization of slow pyrolysis oil obtained from linseed (*Linum usitatissimum* L.), *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, *85*, 151–154.
- [10] O. Ioannidou, A. Zabaniotou, E. V. Antonakou, K. M. Papazisi, A. A. Lappas, C. Athanassiou, Evaluation of utilization of corn stalks for energy and carbon material production by using rapid pyrolysis at high temperature Original Research *Renew Sustain. Energy Rev.* **2008**.

- [11] P. R. R. Martini, Conversão Pirolítica de Bagaço Residual Da Indústria de Suco de Laranja E Caracterização Química Dos Produtos, UFSM, **2009**.
- [12] A. Labegalini, Obtenção de Biochar a Partir Da Pirólise Rápida de Torta de Pinhão Manso: Uso Como Adsorvente E, Universidade Federal de Lavras, **2013**.
- [13] M. R. G. Fonseca, Cascas de Arroz: Uma Alternativa Promissora, UFRGS, 1999.
- [14] IBGE, "IBGE :: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística," can be found under <http://www.ibge.gov.br/home/>, **2016**.
- [15] V. P. Della, I. Kühn, D. Hotza, Caracterização de Cinza de Casca de Arroz para Uso como Matéria-Prima na Fabricação de Refratários de Sílica, *Quim. Nova* **2001**, *24*, 778–782.
- [16] J. Li, T. Shirai, M. Fuji, Rapid carbothermal synthesis of nanostructured silicon carbide particles and whiskers from rice husk by microwave heating method, *Adv. Powder Technol.* **2013**, *24*, 838–843.
- [17] S. Maiti, P. Banerjee, S. Purakayastha, B. Ghosh, Silicon-doped carbon semiconductor from rice husk char, *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *109*, 169–173.
- [18] P. Chingombe, B. Saha, R. J. Wakeman, Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon, *Carbon N. Y.* **2005**, *43*, 3132.
- [19] C. Y. Yin, M. K. Aroua, W. M. A. W. Daud, Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions, *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *52*, 403.
- [20] F. Villacañas, M. F. R. Pereira, J. J. M. Órfão, J. L. Figueiredo, Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons, *Colloid Interface Sci.* **2006**, *293*, 128.
- [21] N. Fontanals, R. M. Marce, F. Borrull, New hydrophilic materials for solid-phase extraction, *Trends Anal.Chem.* **2005**, *24*, 394.
- [22] L. Nováková, H. Vlcková, A review of current trends and advances in modern bio-analytical methods: chromatography and sample preparation, *Anal. Chim. Acta* **2009**, *8*, 656.



- [23] W. Tsai, S. Liu, C. Hsieh, Preparation and fuel properties of biochars from the pyrolysis of exhausted coffee residue, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2012**, 93, 63–67.
- [24] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4044–4098.
- [25] J. Akhtar, N. A. S. Amin, A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, 15, 1615–1624.
- [26] W. Liu, F. Zeng, H. Jiang, X. Zhang, Preparation of high adsorption capacity biochars from waste biomass *Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 8247.
- [27] E. P. Önal, B. B. Uzun, A. E. Pütün, Steam pyrolysis of an industrial waste for bio-oil production, *Fuel Process. Technol.* **2011**, 92, 879–885.
- [28] J. Goldemberg, Biomassa e energia, *Quim. Nova* **2009**, 32, 582–587.
- [29] C. Lievens, T. Carleer, J. Yperman, Fast pyrolysis of heavy metal contaminated willow: influence of the plant part, *Fuel* **2009**, 88, 1417–1425.
- [30] [https://issuu.com/anuariobiomassa/docs/anuario\\_biomassa\\_2015\\_low](https://issuu.com/anuariobiomassa/docs/anuario_biomassa_2015_low);  
acesado em : 10/05/2016.
- [31] C. C. K. Barreto, Avaliação Da Estabilidade de Bio-Óleo Obtido a Partir de Óleo de Soja Durante Armazenamento, Universidade de Brasília, **2009**.
- [32] P. K. Kanaujia, Y. K. Sharma, M. O. Garg, D. Tripathi, R. Singh, Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2014**, 105, 55–74.
- [33] T. Sfetsas, C. Michailof, A. Lappas, Q. Li, B. Kneale, Qualitative and quantitative analysis of pyrolysis oil by gas chromatography with flame ionization detection and comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* **2011**, 1218, 3317–25.
- [34] D. Mohan, C. U. Pittman, P. H. Steele, Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review, *Energy & Fuels* **2006**, 20, 848–889.
- [35] H.-T. Pao, H.-C. Fu, Renewable energy, non-renewable energy and economic

- growth in Brazil, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, *25*, 381–392.
- [36] T. L. Ogeda, D. F. S. Petri, Hidrólise enzimática de biomassa, *Quim. Nova* **2010**, *33*, 1549–1558.
- [37] C. Amen-chen, H. Pakdel, C. Roy, Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review, *Bioresour. Technol.* **2001**, *79*, 277–299.
- [38] A. E. Pütün, N. Özbay, E. P. Önal, E. Pütün, Fixed-bed pyrolysis of cotton stalk for liquid and solid products, *Fuel Process. Technol.* **2005**, *86*, 1207–1219.
- [39] L. A. Walter, M.; Marchezan, E.; de Avila, Arroz: composição e características nutricionais, *Cienc. Rural* **2008**, *38*, 1184–1192.
- [40] CONAB/IBGE, **2016**.
- [41] E. Harima, Estabilização Da Fase  $\beta$  E Obtenção Da Fase  $\alpha$  Da Cristobalita a Partir Do Resíduo Da Casca de Arroz Queimada, USP, **1997**.
- [42] Y. Shen, P. Zhao, Q. Shao, Estabilização Da Fase  $\beta$  E Obtenção Da Fase  $\alpha$  Da Cristobalita a Partir Do Resíduo Da Casca de Arroz Queimada, *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *188*, 46–76.
- [43] E. L. Foletto, R. S. Hoffmam, J. U. L. Portugal, S. L. Jahn, Aplicabilidade das Cinzas da Casca de Arroz, *Quim. Nova* **2005**, *28*, 1055–1060.
- [44] J. Diniz, Conversão Térmica de Casca de Arroz À Baixa Temperatura: Produção de Bioóleo E Resíduo Sílico-Carbonoso Adsorvente, UFSM, **2005**.
- [45] F. Adam, F. Bertoncini, N. Brodusch, E. Durand, D. Thièbaut, D. Espinat, M. C. Hennion, *J. Chromatogr., A* **2012**, *5*, 4952–5001.
- [46] M. I. Jahirul, M. G. Rasul, A. A. Chowdhury, N. Ashwath, Biofuels production thorough biomass pyrolysis – a technological review, *Energies* **2012**, *5*, 4952–5001.
- [47] A. Ben Hassen-Trabelsi, T. Kraiem, S. Naoui, H. Belayouni, The Arab world’ s contribution to solid waste literature: a bibliometric analysis, *Waste Manag.* **2014**, *34*, 210–218.

- [48] J. Jamradloedluk, C. Lertsatitthanakorn, Characterization and utilization of char derived from fast pyrolysis of plastic wastes, *Procedia Eng.* **2014**, 69, 1437–1442.
- [49] R. P. Overend, T. A. Milne, L. K. Mudge, *Fundamentals of Biomass Thermochemical Conversion*, Elsevier, London, England, **1985**.
- [50] T. P. Protásio, L. Bufalino, R. F. Mendes, M. X. Ribeiro, P. F. Trugilho, E. R. da S. Leite, *Rev. Bras. Eng. Agrícola e Ambient.* **2012**, 16, 1252–1258.
- [51] W. T. Tsai, M. K. Lee, Y. M. Chang, Pyrolysis and combustion behaviour of coal–MBM blends, *Bioresour. Technol.* 2007, 98, 22–8.
- [52] A. L. Cardoso, Pirólise Lenta de Serragem de Eucalipto Para Obtenção de Bio-Óleo E Carvão, UFSM, **2004**.
- [53] F. Georges, Caracterização Da Palha de Cana-de-Açúcar Do Rio Grande Do Sul E de Seus Produtos de Pirólise, **2011**.
- [54] A. V. Bridgwater, Upgrading fast pyrolysis liquids: blends of biodiesel and pyrolysis oil, *Fuel* 2013, 109, 417–426.
- [55] A. Demirbas, Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals, *Energy Convers. Manag.* 2001, 42, 1357–1378.
- [56] A. V. Bridgwater, Biomass fast pyrolysis, *Therm. Sci.* 2004, 8, 21–49
- [57] T. Bridgwater, Biomass for energy, *J. Sci. Food Agric.* **2006**, 86, 1755–1768.
- [58] R. H. Venderbosch, W. Prins, Fast pyrolysis technology development, *Biofuels, Bioprod. Bioref.* **2010**, 4, 178–208.
- [59] A. . Bridgwater, Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, *Chem. Eng. J.* **2003**, 91, 87–102.
- [60] M. S. Gomes, Produção de Bio-Óleo Através Do Processo Termoquímico de Pirólise, Faculdade de Tecnologia de Araçatuba, **2010**.
- [61] L. Qiang, L. Wen-Zhi, Z. Xi-Feng, Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils, *Energy Convers. Manag.* **2009**, 50, 1376–1383.

- [62] N. Özbay, E. Apaydın-Varol, B. Burcu Uzun, A. Eren Pütün, Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis, *Energy* **2008**, 33, 1233–1240.
- [63] P. M. Mortensen, J. D. Grunwaldt, P. A. Jensen, K. G. Knudsen, A. D. Jensen, A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels, *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, 407, 1–19.
- [64] J. Lehto, A. Oasmaa, Y. Solantausta, M. Kytö, D. Chiaramonti, Review of fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass, *Appl. Energy* **2014**, 116, 178–190.
- [65] S. Czernik, A. V Bridgwater, **2004**, 590–598.
- [66] K. Jacobson, K. C. Maheria, A. Kumar Dalai, Bio-oil valorization: a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, 23, 91–106.
- [67] L. P. Ramos, The Chemistry Involved in the Steam Treatment of Lignocellulosic Materials, *Quim. Nova* **2003**, 26, 863–871.
- [68] M. Radovanovic, Some remarks on the viscosity measurement of pyrolysis liquids, *Biomass and Bioenergy* **2000**, 18, 209–222.
- [69] E. X. de Carvalho, C. J. da Anunciação Filho, W. M. Aragão, R. dos S. Musser, L. G. B. Ferraz, O. V. dos Reis, G. Q. Bastos, F. J. de Oliveira, *Bragantia* **2008**, 67, 91–100.
- [70] L. Zhang, R. Liu, R. Yin, Y. Mei, Upgrading of bio-oil from biomass fast pyrolysis in China: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, 24, 66–72.
- [71] Z. Yang, A. Kumar, R. L. Huhnke, Bio oil from pyrolysis of cashew nut shell-characterisation and related properties, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, 50, 859–870.
- [72] H. Abou-Yousef, E. B. Hassan, Efficient utilization of aqueous phase bio-oil to furan derivatives through extraction and sugars conversion in acid-catalyzed biphasic system, *Fuel* **2014**, 137, 115–121.
- [73] J. A. Medrano, M. Oliva, J. Ruiz, L. García, J. Arauzo, Hydrogen from aqueous fraction of biomass pyrolysis liquids by catalytic steam reforming in fluidized bed, *Energy* **2011**, 36, 2215–2224.

- [74] P. Das, T. Sreelatha, A. Ganesh, Bio oil from pyrolysis of cashew nut shell-characterisation and related properties, *Biomass and Bioenergy* **2004**, 27, 265–275.
- [75] S. Wang, Y. Wang, Q. Cai, X. Wang, H. Jin, Z. Luo, Multi-step separation of monophenols and pyrolytic lignins from the water-insoluble phase of bio-oil, *Sep. Purif. Technol.* **2014**, 122, 248–255.
- [76] W. N. R. W. Isahak, M. W. M. Hisham, M. A. Yarmo, T. Yun Hin, A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, 16, 5910–5923.
- [77] T. Chen, Y. Zhang, H. Wang, W. Lu, Z. Zhou, Y. Zhang, Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge, *Ren Bioresour. Technol.* **2014**, 164, 47–54.
- [78] V. P. Della, I. Kühn, D. Hotza, *Cerâmica Ind.* **2005**, 10, 22–25.
- [79] M. F. S. De Santana, M. E. Katekawa, K. Tannous, a. K. V. O. Lima, C. a. Gasparetto, ÁREA SUPERFICIAL E POROSIDADE DA FIBRA ALIMENTAR DO ALBEDO, *Rev. Bras. Prod. Agroindustriais* **2012**, 14, 261–273.
- [80] M. Kim, S. H. Yoon, E. Choi, B. Gil, Comparison of the adsorbent performance between rice hull ash and rice hull silica gel according to their structural differences, *LWT Food Sci. Technol.* **2008**, 41, 701–706.
- [81] K. Y. Foo, B. H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2008**, 152, 39–37.
- [82] S. Chandrasekhar, P. N. Pramada, Rice husk ash as an adsorbent for methylene blue—effect of ashing temperature, *Adsorption* **2006**, 12, 27–43.
- [83] A. Proctor, S. Palaniappan, Soy oil lutein adsorption by rice hull ash, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1989**, 66, 1618–1621.
- [84] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications.*, Academic Press, London, England, **1999**.

- [85] D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley Interscience, John Wiley & Sons, New York, **1984**.
- [86] I. Ali, The quest for active carbon adsorbent substitutes: inexpensive adsorbents for toxic metal ions removal from wastewater, *Sep. Purif. Rev.* **2010**, 39, 95.
- [87] I. Ali, Utilization of waste tunisian palm tree date as low-cost adsorbent for the removal of dyes from textile wastewater, *Sep. Purif. Rev.* **2014**, 43, 175.
- [88] H. S. Fogler, *Elementos de Engenharia Das Reações Químicas*, LTC - Livros Técnicos E Científicos, Rio de Janeiro, **2002**.
- [89] I. Ali, M. Asim, T. A. Khan, Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater, *J. Environ. Manag.* **2012**, 113, 170.
- [90] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
- [91] T. G. Chuah, A. Jumariah, I. Azni, S. Katayon, S. Y. T. Choong, Characterization of Char from the Pyrolysis of Tobacco, *Desalination* **2005**, 50, 771.
- [92] R. K. Sharma, J. B. Wooten, V. L. Baliga, P. A. Martoglio-Smith, M. R. Hajaligol, *J. Agric. Food Chem.* **2002**, 50, 771.
- [93] E. P. Barret, L. G. Joyner, P. P. Halenda, the volume and area distributions in porous substances, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373.
- [94] H. Marsh, Rodriguez-Reinoso, *Porosity in Carbons: Modeling in Activated Carbon*, Elsevier, New York, **2006**.
- [95] J. C. Moreno-Piraján, Design of an adsorbent employing activated carbon fiber to remove lead<sup>2+</sup>, Universidad de los Andes, **2007**.
- [96] L. Di Bernardo, A. D. B. Dantas, *Método E Técnicas de Tratamento de Água*, RiMa, São Carlos, **2005**.
- [97] R. D. Letterman, *Water Quality and Treatment. Sedimentation and Flotation*, McGraw-Hill, **1999**.
- [98] G. P. da S. Maciel, Extração de Compostos Nitrogenados do Diesel e Análise por Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente Acoplada à

- Espectrometria de Massas (GC×GC/qMS), UFRGS, **2016**.
- [99] F. Rodriguez-Reinoso, A. Linares-Solano, *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Decker, New York, **1989**.
- [100] R. E. Franklin, The structure of graphitic carbons, *Acta Cryst.* **1951**, 4, 253.
- [101] J. Alvarez, G. Lopez, M. Amutio, J. Bilbao, M. Olazar, Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor, *Fuel* **2014**, 128, 162.
- [102] J. Alvarez, G. Lopez, M. Amutio, J. Bilbao, M. Olazar, Upgrading the rice husk char obtained by flash pyrolysis for the production of amorphous silica and high quality activated carbon, *Bioresour. Technol* **2014**, 170, 132.
- [103] C. Bouchelta, M. S. Medjram, O. Bertrand, J. Bellat, Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2008**, 28, 70–77.
- [104] T. J. Badosz, *Activated Carbono Surfaces in Environmental Remediation*, Elsevier, New York, **2006**.
- [105] A. F. Martins, A. de L. Cardoso, J. A. Stahl, J. Diniz, Low temperature conversion of rice husks, eucalyptus sawdust and peach stones for the production of carbon-like adsorbent, *Bioresour. Technol.* **2007**, 98, 1095–1100.
- [106] M. Garcia-Perez, A. Chaala, H. Pakdel, D. Kretschmer, C. Roy, Characterization of bio-oils in chemical families, *Biomass and Bioenergy* **2007**, 31, 222–242.
- [107] D. D. Das, M. I. Schnitzer, C. M. Monreal, P. Mayer, Chemical composition of acid–base fractions separated from biooil derived by fast pyrolysis of chicken manure, *Bioresour. Technol.* **2009**, 100, 6524.
- [108] J.-P. Cao, X.-B. Xiao, S.-Y. Zhang, X.-Y. Zhao, K. Sato, Y. Ogawa, X.-Y. Wei, T. Takarada, Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review, *Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 2009–15.
- [109] L. Busetto, D. Fabbri, R. Mazzoni, M. Salmi, C. Torri, V. Zanotti, Application of the Shvo catalyst in homogeneous hydrogenation of bio-oil obtained from pyrolysis of white poplar: new mild upgrading conditions, *Fuel* **2011**, 90, 1197–1207.

- [110] V. Strezov, T. J. Evans, C. Hayman, Sustainability considerations for electricity generation from biomass, *Bioresour. Technol.* **2008**, 99, 8394–9.
- [111] X. Jiang, N. Ellis, Z. Zhong, Characterization of pyrolytic lignin extracted from bio-oil, *Chinese J. Chem. Eng.* **2010**, 18, 1018–1022.
- [112] C. Gerdes, C. M. Simon, T. Ollesch, D. Meier, W. Kaminsky, Design, Construction, and Operation of a Fast Pyrolysis Plant for Biomass, *Eng. Life Sci.* **2002**, 2, 167–174.
- [113] S. V. M. Moraes, C. C. Moro, T. M. H. Costa, M. R. Gallas, E. Benvenuti, Effects of the high pressure on the morphology of silica-based hybrid xerogels *High. Press. Res.* **2006**, 26, 11.
- [114] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, England, **1982**.
- [115] L. H. Cohan, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 73, 373.
- [116] N. A. Seaton, J. Walton, N. Quirke, A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements, *Carbon N. Y.* **1989**, 27, 853.
- [117] K. Yoshimura, H. Waki, S. Ohashi, Ion-exchanger colorimetry—I: Micro determination of chromium, iron, copper and cobalt in water, *Talanta* **1976**, 23, 449.
- [118] E. C. Oliveira, M. C. R. Peralba, E. B. Caramão, Solid phase extraction applied to chlorinated phenolics present in the effluent from a pulp mill, *J. Sep. Sci* **2002**, 25, 356–360.
- [119] J. Hernández-Borges, Z. Aturki, A. Rocco, S. Fanali, Recent applications in nanoliquid chromatography, *J. Sep. Sci.* **2007**, 30, 1589–1610.
- [120] A. dos S. Polidoro, Otimização por Superfície de resposta do processo de pirólise de resíduo oriundo do torrador de café (*silverskin*) para a produção de bio-óleo e caracterização química por gcxgc/qms, UFRGS, **2016**.



- [121] E. L. La Rovere, A. S. Pereira, A. F. Simões, Biofuels and sustainable energy development in Brazil, *World Dev.* **2011**, 39, 1026–1036.
- [122] C. L. B. Guedes, D. C. Adão, T. P. Quessada, D. Borsato, O. F. Galão, E. Di Mauro, J. M. M. Pérez, J. D. Rocha, Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina, *Quim. Nov.* **2010**, 33, 781–786.
- [123] T. M. Almeida, M. D. Bispo, A. R. T. Cardoso, M. V. Migliorini, T. Schena, M. C. V. de Campos, M. E. Machado, J. A. López, L. C. Krause, E. B. Caramão, J. Preliminary studies of bio-oil from fast pyrolysis of coconut fibers, *Agric. Food Chem.* **2013**, 61, 6812–21.
- [124] J. Landers, G. Y. Gor, A. V. Neimark, Experimental and theoretical studies of scanning adsorption–desorption isotherms, *Colloids Surf.* **2013**, 437, 3–32.
- [125] H. van den Dool, P. D. Kratz, A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas–liquid partition chromatography, *J. Chromatogr.* **1963**, 11, 463–471.
- [126] National Institute of Standards and Technology, “NIST WebBook,” can be found under <http://webbook.nist.gov/>
- [127] G. P. S. Maciel, M. E. Machado, M. E. da Cunha, E. Lazzari, J. M. da Silva, R. A. Jacques, L. C. Krause, J. A. S. Barros, E. B. Caramão, Quantification of nitrogen compounds in diesel fuel samples by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with quadrupole mass spectrometry, *J. Sep. Sci.* **2015**, 1–7.
- [128] M. S. A. Moraes, F. Georges, S. R. Almeida, F. C. Damasceno, G. P. da S. Maciel, C. A. Zini, R. A. Jacques, E. B. Caramão, Analysis of products from pyrolysis of Brazilian sugar cane straw, *Fuel Process. Technol.* **2012**, 101, 35–43.
- [129] N. S. Tessarolo, L. R. M. dos Santos, R. S. F. Silva, D. A. Azevedo, J. Chemical characterization of bio-oils using comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry, *Chromatogr. A* **2013**, 1279, 68–75.

- [130] M. S. A. Moraes, J. H. Bortoluzzi, M. V. Migliorini, C. A. Zini, E. B. Caramão, Cromatografia gasosa bidimensional abrangente aplicada à análise qualitativa dos componentes majoritários do bio-óleo da pirólise de bagaço de laranja, *Sci. Chromatogr.* **2011**, 3, 301–314.
- [131] R. C. S. Araújo, V. M. D. Pasa, P. J. Marriott, Z. L. Cardeal, Analysis of volatile organic compounds in polyurethane coatings based on Eucalyptus sp. bio-oil pitch using comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC × GC), *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2010**, 88, 91–97.
- [132] D. K. Shen, S. Gu, K. H. Luo, S. R. Wang, M. X. Fang, The pyrolytic degradation of wood-derived lignin from pulping process, *Bioresour. Technol.* **2010**, 101, 6136–6146.
- [133] D. Adinata, W. W. M. A. Daud, M. K. Aroua, Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, *Bioresour. Technol.* **2007**, 98, 145–149.
- [134] D. W. McKee, Eutectic salt catalysts for graphite and coal char gasification, *Fuel* **1983**, 62, 170.
- [135] J. Hayashi, A. Kazehaya, K. Muroyama, A. P. Watkinson, *Carbon N. Y.* **2000**, 38, 1873–1878.
- [136] P. M. Crnkovic, W. L. Polito, da S. C. G. Filho, F. E. Milioli, J. D. Pagliuso, O Efeito da Granulometria na Decrepitação Durante a Decomposição Térmica de Calcários e Carvão, *Quim. Nova* **2004**, 27, 58.
- [137] D. Tomasini, F. Cacciola, F. Rigano, D. Sciarrone, P. Donato, M. Beccaria, E. B. Caramão, P. Dugo, Mondello, *Anal. Chem.* **2014**, 86, 11255–11262.
- [138] M. S. A. Moraes, M. V. Migliorini, F. C. Damasceno, F. Georges, S. Almeida, C. A. Zini, R. A. Jacques, E. B. Caramão, Comprehensive 2D GC with TOF-MS detection: study of pyrolytic bio-oil of Kraft mill residues, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2012**, 98, 51–64.
- [139] R. Surmont, G. Verniest, N. Kimpe, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 5750–5753.
- [140] Q. Li, L. K. M. Lam, L. Xun, *Cupriavidus necator* JMP134 rapidly reduces furfural with a Zn-dependent alcohol dehydrogenase, *Biodegradation* **2011**, 22, 1215–

1225.

- [141] H. Jianhan, Hydroquinone modified hyper-cross-linked resin to be used as a polymeric adsorbent for adsorption of salicylic acid from aqueous solution, *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 121, 3717–3723.