

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

CAROLINE PICCOLI MIRANDA DE FREITAS

**O POTENCIAL DO RESÍDUO DO CAFÉ COMO FONTE DE GERAÇÃO DE
ENERGIA**

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2022**

CAROLINE PICCOLI MIRANDA DE FREITAS

**O POTENCIAL DO RESÍDUO DO CAFÉ COMO FONTE DE GERAÇÃO DE
ENERGIA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título *Magister Scientiae*.

Orientador: Natalia dos Santos Renato

Coorientadores: Eduardo Vinícius Vieira Varejão
Renata Pereira Lopes Moreira

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2022**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

Freitas, Caroline de, 1995-

F866p
2022

O potencial do resíduo do café como fonte de geração de energia / Caroline de Freitas. – Viçosa, MG, 2022.

1 dissertação eletrônica (97 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndice.

Orientador: Natália dos Santos Renato.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Engenharia Agrícola, 2022.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.717>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. *Coffea arabica*. 2. Pirólise. 3. Casca de café. 4. Borra de café. 5. Catalisadores. 6. Resíduos como combustível .
I. Renato, Natália dos Santos, 1984-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia Agrícola. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola. III. Título.

CDD 22. ed. 633.73

Bibliotecário(a) responsável: Alice Regina Pinto Pires CRB-6/2523

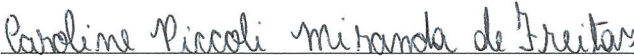
CAROLINE PICCOLI MIRANDA DE FREITAS


O POTENCIAL DO RESÍDUO DO CAFÉ COMO FONTE DE GERAÇÃO DE
ENERGIA

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título *Magister Scientiae*.

APROVADA: 26 de agosto de 2022

Assentimento:


Caroline Piccoli Miranda de Freitas
Autora


Natalia dos Santos Renato
Orientadora

*A Deus, meus pais Sônia e Rui, meus
familiares e amigos pelo incentivo e
carinho durante a minha trajetória*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me abençoar todos os dias, e me dar a oportunidade de finalizar um dos meus sonhos.

Aos meus pais Sônia e Rui e minha avó Alzira, que nunca mediram esforços para que esse sonho pudesse estar acontecendo, nunca deixando faltar nada e sempre me apoiando.

Ao meu irmão Victor Virgílio Miranda de Freitas por ser meu melhor amigo e apoiador.

Ao Vítor Martins Dias, pelo apoio, paciência, amor, incentivo e por ajudar na elaboração desta dissertação. Obrigada, por me lembrar de me alimentar e me atender de madrugada quando o desespero era grande.

À Kríssia Veloso, minha amiga e braço direito na condução dessa pesquisa. Kríssia, sem você a conclusão dessa dissertação teria sido muito mais árdua e cansativa.

À Professora Natalia dos Santos Renato pela confiança, suporte e orientação, que foram essenciais na conclusão deste trabalho.

Aos meus coorientadores, Renata Lopes e Eduardo Varejão por todo apoio, dedicação e orientação na conclusão deste trabalho. Sem vocês a discussão dos resultados teria sido muito mais desesperadora.

Aos técnicos do Laboratório de Biocombustíveis, Dilson, Maurício e Elder, pelo suporte, troca de conhecimento e ajuda deste trabalho.

Às minhas amigas Jhennifer, Sarah, Luísa e Louise por serem minhas companheiras em Viçosa, me chamando para rolês e me permitindo desfrutar de Viçosa com leveza.

Aos meus amigos da UFF, Jóice, Larissa, Dani, Natalia e Caio e as minhas grandes amigas que conheci na EPE, Ingrid, Marcela e Thamires por continuarem por perto, apesar da distância.

Aos meus amigos, Camilla Fontoura, Aline Santos, Keivison Almeida, Luan Braga, Giovana Franco e Javier Falconi que me socorreram durante a realização das análises do mestrado.

Aos meus companheiros do grupo de pesquisa pela parceria e apoio.

À Universidade Federal de Viçosa, em especial ao Departamento de Engenharia Agrícola, pela oportunidade de realização da pós-graduação no curso.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) pelo financiamento da pesquisa (Código de Financiamento 001).

Agradeço a todos do fundo do coração.

BIOGRAFIA

CAROLINE PICCOLI MIRANDA DE FREITAS, filha de Sônia Regina Piccoli dos Santos e Rui Virgílio Miranda de Freitas, nasceu em Itaboraí, Rio de Janeiro, Brasil, em 14 de março de 1995.

Em março de 2015, iniciou o curso de Engenharia Agrícola e Ambiental na Universidade Federal Fluminense (UFF), graduando-se em outubro de 2020. Foi integrante do Programa de Educação Tutorial de 2016 a 2018, monitora da área de Recursos Energéticos em 2018 e estagiária da Empresa de Pesquisa Energética de 2018 a 2020.

Em novembro de 2020, ingressou no Programa de Pós-Graduação, em nível de Mestrado em Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Viçosa (UFV), na área de Energia na Agricultura, submetendo-se à defesa da dissertação, requisito indispensável para a obtenção do título de *Magister Scientiae*, em 26 de agosto de 2022.

**"As invenções são, sobretudo, o resultado de
um trabalho teimoso."**

Alberto Santos Dumont

RESUMO

FREITAS, Caroline Piccoli Miranda de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2022. **O potencial do resíduo do café como fonte de geração de energia**. Orientador: Natalia dos Santos Renato. Coorientadores: Eduardo Vinícius Vieira Varejão e Renata Pereira Lopes Moreira.

O Brasil é o maior produtor e exportador de café do mundo e o estado de Minas Gerais, o maior produtor do país. Contudo, o processamento do café gera uma grande quantidade de resíduos, uma vez que mais de 50% do fruto do café é descartado, além da geração de borra de café após seu processamento e uso. Assim, a valorização dessa matéria orgânica por meio de processos avançados se torna necessária. Deste modo, o objetivo deste estudo foi determinar o potencial energético da casca e da borra de café, através da pirólise catalítica de cloreto de zinco e cloreto de magnésio e não-catalítica da casca de café e da pirólise e liquefação hidrotermal da borra de café. Para isso, a borra e a casca de café foram caracterizadas através de análise termogravimétrica, análise imediata, análise elementar e análise de poder calorífico superior. Para a pirólise catalítica do café, foi realizada a adsorção de 30 g de casca de café com 10% de cloreto de magnésio e cloreto de zinco. A pirólise da casca de café foi realizada a temperaturas de 350 e 500°C para cada ensaio. O maior poder calorífico superior obtido pela fração orgânica do bio-óleo foi obtido para a pirólise da casca de café sem aporte de catalisadores a 500°C ($34,8 \pm 0,00$ MJ kg⁻¹). Em relação ao balanço de energia, o processo de pirólise catalítica a 350°C (Relação do consumo de energia (RCE) = 0,84) gerou mais energia que consumiu em comparação com o processo de pirólise sem aporte de catalisador na mesma temperatura (RCE = 0,94). Logo, a pirólise de casca de café com MgCl₂ a 350°C se apresentou como o processo mais eficiente para a geração de energia. Em uma segunda etapa, foi realizada a pirólise da borra de café com um teor de umidade inicial de $5,94 \pm 0,11$ b.u. nas temperaturas de 350 e 500°C. Já a liquefação hidrotermal da borra de café foi realizada a um teor de umidade inicial de $66,97 \pm 0,48\%$ b.u. e temperatura de 350°C. O rendimento do produto sólido foi maior para a pirólise a 350 °C (38,33%) enquanto o do bio-óleo foi maior para a pirólise a 500 °C (45,29%). Na liquefação hidrotermal observou-se um maior poder calorífico superior da fração orgânica do bio-óleo (37,30 MJ kg⁻¹) e uma menor relação de consumo de energia (RCE=0,39) em relação aos outros ensaios, significando que esse processo gerou mais energia que consumiu quando comparado com o processo de pirólise. Logo, a liquefação hidrotermal se apresentou como o processo mais eficiente para a geração de energia. Dessa forma, tanto a casca de café

quanto a borra de café são biomassas promissoras para a geração de energia através dos processos termoquímicos estudados.

Palavras-chave: Liquefação hidrotermal. Pirólise. Casca de café. Borra de café. Catalisador. *Coffea arábica*.

ABSTRACT

FREITAS, Caroline Piccoli Miranda de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, August, 2022. **The potential of coffee residue as a source of power generation.** Adviser: Natalia dos Santos Renato. Co-advisers: Eduardo Vinícius Vieira Varejão and Renata Pereira Lopes Moreira.

Brazil is the world's largest producer and exporter of coffee, and the state of Minas Gerais is the largest producer in the country. However, coffee processing generates amounts of waste since more than 50% of the coffee fruit is discarded, in addition to the generation of coffee grounds after its processing and use. Thus, the valorization of this organic matter through advanced processes becomes necessary. Therefore, the objective of this study was to determine the energy potential of the coffee husk through the catalytic pyrolysis of zinc chloride and magnesium chloride and non-catalytic of the coffee husk and the pyrolysis and hydrothermal liquefaction of spent coffee grounds. For this, the spent coffee ground and coffee husk were characterized by thermogravimetric analysis, immediate analysis, proximate analysis, and analysis of higher heating value. For the catalytic pyrolysis of coffee, adsorption of 30 g of coffee husk with 10% magnesium chloride and zinc chloride was performed. For each assay, the coffee husk pyrolysis was performed at temperatures of 350 and 500°C. The highest high heating value obtained by the organic fraction of the bio-oil was obtained for the pyrolysis of the coffee husk without the contribution of catalysts at 500°C ($34.8 \pm 0.00 \text{ MJ kg}^{-1}$). Regarding the energy balance, the catalytic pyrolysis process at 350°C (RCE = 0.84) generated more energy than it consumed compared to the pyrolysis process without catalyst input at the same temperature (RCE = 0.94). Therefore, the pyrolysis of coffee husk with MgCl_2 at 350°C was the most efficient process for power generation. In a second stage, the pyrolysis of the spent coffee grounds with an initial moisture of 5.94 ± 0.11 b.u. at temperatures of 350 and 500°C. Already the hydrothermal liquefaction of the spent coffee grounds was performed at an initial moisture of 66,97 0.48% b.u. and temperature of 350° C. The solid product yield was higher for pyrolysis at 350 °C (38.33%), while that of bio-oil was higher for pyrolysis at 500 °C (45.29%). The hydrothermal liquefaction observed a higher high heating value of the organic fraction of the bio-oil (37.30 MJ kg^{-1}) and a lower energy consumption ratio (RCE = 0.39) compared to the other process, generating more energy than consumed when compared to the pyrolysis process. Therefore, hydrothermal liquefaction was the most efficient process for power generation. Thus, coffee husks and spent coffee grounds are promising biomasses for energy generation through the thermochemical procedures studied.

Keywords: Hydrothermal liquefaction. Pyrolysis. Coffee husk. Spent coffee grounds. Catalyst.
Coffea arabica.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Anatomia do Café arábica.....	19
Figura 2 - Processamentos do café e seus resíduos gerados.....	20
Figura 3 - Exemplos de produtos da pirólise de biomassa.	22
Figura 4 - Curva TGA e DTG da casca de amendoim.	24
Figura 5 - Demonstração do espectro de FTIR da palha de café.....	25
Figura 6 - Esquema de um cromatógrafo acoplado ao espectrômetro de massas.	26
Figura 7 - Representação do fenômeno de difração de raio X.	27
Figura 8 - Difração de raio X a) em um material amorfo e b) em um material cristalino.....	28
Figura 9 - Estruturas carbonáceas e alótropos resultantes das hibridizações.	29
Figura 10 - Espectro Raman característico de uma estrutura carbonácea com hibridização sp^2	30
Figura 11 - Análise termogravimétrica da casca de café.....	46
Figura 12 - FTIR dos carvões e da biomassa.....	51
Figura 13 - DR-X dos biocarvões com ativação.	52
Figura 14 - DR-X dos biocarvões sem ativação.	52
Figura 15 - Espectroscopia Raman dos biocarvões.	53
Figura 16 - FTIR da fração orgânica do bio-óleo.....	55
Figura 17 - Análise termogravimétrica da borra de café.....	76
Figura 18 - Análise de FTIR dos carvões e da biomassa.....	81
Figura 19 - Análise de FTIR da fração orgânica dos bio-óleos e da biomassa.	81
Figura 20 - Análise de DRX da borra de café (BC), do biocarvão da pirólise (P) a 350 e 500°C e da liquefação hidrotermal (LHT) a 350°C.	84
Figura 21 - Espectroscopia Raman do biocarvão da pirólise (P) a 350 e 500°C e da liquefação hidrotermal (LHT) a 350°C.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química dos componentes do fruto do café.	19
Tabela 2 - Rendimentos da pirólise catalítica e não catalítica da casca de café (CC) a 350 e 500°C.	44
Tabela 3 - Análise imediata, elementar e poder calorífico da casca de café.	47
Tabela 4 - Análise elementar, imediata e poder calorífico superior (PCS) carvões produzidos com casca de café da pirólise a 350 e 500°C e da liquefação hidrotermal a 350°C.	49
Tabela 5 - Índices de termoestabilidade dos carvões produzidos com casca de café com cloreto de magnésio e cloreto de zinco a 350°C e 500°C.	50
Tabela 6 - Poder calorífico superior da fração orgânica do bio-óleo da casca de café (C.C.) e catalisados com cloreto de magnésio e cloreto de zinco a 350°C e 500°C.	50
Tabela 7 - Razão I_D/I_G dos biocarvões.	54
Tabela 8 - Constituintes Químicos identificados em bio-óleo de casca de café obtido por pirólise em diferentes condições por CG-EM após derivatização por sililação.	55
Tabela 9 - Valores de energia recuperada (ER) e da relação do consumo de energia (ECR) do óleo e carvão produzidos pela pirólise da casca de café com cloreto de magnésio e cloreto de zinco a 350°C e 500°C.	57
Tabela 10 - Rendimentos da pirólise da borra de café a 350 e 500°C e da liquefação hidrotermal (LHT) da borra de café a 350°C.	74
Tabela 11 - Análise imediata, elementar e poder calorífico da borra de café.	77
Tabela 12 - Análise elementar, imediata e poder calorífico superior (PCS) dos biocarvões produzidos com borra de café da pirólise a 350 e 500°C e da liquefação hidrotermal (LHT) a 350°C.	78
Tabela 13 - Índices de termoestabilidade dos carvões produzidos com pirólise da borra de café a 350°C e 500°C e liquefação hidrotermal a 350°C.	79
Tabela 14 - Análise da CG-EM do bio-óleo.	83
Tabela 14 - Valores de energia recuperada (ER) e da relação do consumo de energia (ECR) dos processos pirólise da borra de café a 350 °C e 500 °C e liquefação hidrotermal a 350 °C.	86
Tabela 17 - CG/MS da fração orgânica dos bio-óleos.	93
Tabela 18 - CG/MS das frações orgânicas dos bio-óleos obtidas através da pirólise e da liquefação hidrotermal da borra de café.	95

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	15
2. OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo Geral	16
2.2 Objetivos Específicos	16
3. REFERÊNCIAS	17
CAPÍTULO 1 - REVISÃO DE LITERATURA	18
1. CAFÉ	18
1.1 Anatomia do café arábica (<i>coffea arabica</i>)	18
1.2 Processamento do café	19
2. APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS DO CAFÉ.....	21
2.1 Pirólise	21
2.2 Processos hidrotermais	22
3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	23
3.1 Análise termogravimétrica (TGA)	23
3.2 Poder Calorífico	24
3.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ..	25
3.4 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS).....	26
3.5 Análise de difração de raio-X (DRX)	27
3.6 Espectroscopia Raman	28
5. REFERÊNCIAS	30
CAPÍTULO 2 - PIRÓLISE NÃO CATALÍTICA E CATALÍTICA DE CASCA DE CAFÉ PARA APROVEITAMENTO ENERGÉTICO.....	34
1. INTRODUÇÃO	36
2. MATERIAL E MÉTODOS	37
2.1 Coleta e preparo da biomassa	37
2.2 Procedimentos experimentais	38
2.3 Caracterização	39
2.4 Balanço de energia.....	41
3. RESULTADO E DISCUSSÃO.....	43

3.1 Rendimento dos produtos	43
3.2 Caracterizações	45
3.3 Balanço de energia.....	56
4. CONCLUSÃO.....	57
5. REFERÊNCIA.....	58

CAPÍTULO 3 - AVALIAÇÃO COMPARATIVA DE LIQUEFAÇÃO HIDROTHERMAL E PIRÓLISE LENTA PARA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DE BORRA DE CAFÉ. 64

1. INTRODUÇÃO	66
2. MATERIAL E MÉTODOS	67
2.1 Coleta e preparo da biomassa	67
2.2 Procedimentos experimentais.....	67
2.3 Caracterizações.....	70
2.4 Balanço de energia.....	72
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
3.1 Rendimento dos produtos	73
3.2.2 Caracterização físico-química da borra de café	76
3.3 Balanço de Energia.....	85
4. CONCLUSÕES.....	86
5. REFERÊNCIA.....	86

CONCLUSÃO GERAL	91
Apêndice A –Tabela CG/MS	93

1. INTRODUÇÃO GERAL

Com o aumento da poluição, gerada pela utilização de combustíveis fósseis, cresce a preocupação com as mudanças climáticas no planeta, consequência da emissão de gases poluentes, como dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄). Nesse sentido, a substituição de fontes fósseis de energia por fontes renováveis se faz necessária para atender as exigências ambientais crescentes, que são acompanhadas pela expansão na população mundial (ANTAR et al., 2021).

Uma fonte renovável estudada para geração de energia é a biomassa, que inclui os resíduos sólidos agrícolas, apresentando potencial para geração de 10% da energia demandada mundialmente. Esses resíduos, que incluem bagaço de cana, palha de trigo, casca de café e casca de arroz, entre outros, possuem a vantagem de mitigarem a emissão de gases poluentes, além de serem convertidos em produtos energéticos a partir de diversos processos (QUISPE; NAVIA; KAHHAT, 2017). Dessa forma, tem-se ainda uma nova destinação para toneladas de resíduos que seriam descartados, e que também elevam teores de poluição (LACHOS-PEREZ et al., 2022).

Dentre os produtos agrícolas responsáveis pela geração de altos teores de resíduos, tem-se o café. O Brasil é responsável por grande parte da produção mundial cafeeira, sendo também o maior país exportador, com destaque para o estado de Minas Gerais (ICO, 2021). Além disso, o café é uma das bebidas mais consumidas mundialmente. Contudo, seu processamento e consumo são responsáveis pela produção de grandes quantidades de resíduos, sendo os principais a casca de café e a borra de café, respectivamente (GETACHEW; CHUN, 2017; MUSSATTO et al., 2011). Os resíduos da produção cafeeira podem ser utilizados na produção de energia, além de outras aplicações, como fertilizantes e suplementos alimentares (MATRAPAZI; ZABANIOTOU, 2020).

Para a geração de energia a partir desses resíduos, diversos métodos podem ser utilizados. Dentre eles, os processos termoquímicos vêm ganhando interesse na utilização de fontes renováveis. Esses processos são classificados em combustão direta, gaseificação, pirólise e processos hidrotermais (carbonização hidrotermal e liquefação hidrotermal) (LACHOS-PEREZ et al., 2022).

A pirólise se baseia na decomposição térmica na ausência de oxigênio, sendo classificada como lenta, rápida e flash, de acordo com maiores ou menores tempos de residência e temperaturas (KIM et al., 2020). Seus produtos, bio-óleo, biocarvão e biogás podem ser

utilizados para produção de combustíveis e melhoramento do solo, entre outras aplicações (QUISPE; NAVIA; KAHHAT, 2017). O rendimento e composição desses produtos variam com a biomassa escolhida, taxa de aquecimento e temperatura final de operação (MENDOZA MARTINEZ et al., 2021). Além disso, resultados podem ser melhorados com a otimização do processo, como com o uso de catalisadores, por exemplo, O rendimento e qualidade dos produtos da pirólise podem ser melhorados por meio do uso de catalisadores, além da otimização das variáveis operacionais (QUISPE; NAVIA; KAHHAT, 2017).

A liquefação hidrotermal, processo hidrotermal focado na produção de bio-óleo, produz principalmente um líquido orgânico insolúvel em meio aquoso, uma fase aquosa e uma fase gasosa, composta de gases leves (CO_2 , CH_4 , CO e H_2). Devido ao mecanismo similar à pirólise, com a quebra de macromoléculas sob aquecimento, ela é considerada pirólise hidratada, já que o principal agente nas reações é a água, em condições sub ou supercríticas (LACHOS-PEREZ et al., 2022).

Assim, o objetivo desse trabalho se baseia no estudo da viabilidade energética do aproveitamento de resíduos da produção cafeeira para geração de energia através de processos termoquímicos. Para isso, avaliou-se a pirólise lenta catalítica e não-catalítica da casca de café sob diferentes temperaturas. Ademais, comparou-se a pirólise lenta e liquefação hidrotermal da borra de café na produção de biocarvão, bio-óleo e biogás.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o potencial da casca de café e da borra de café como fonte de geração de energia através da pirólise não-catalítica, pirólise catalítica e liquefação hidrotermal.

2.2 Objetivos Específicos

- I. Quantificar o rendimento e as características dos produtos sólidos e líquidos da pirólise lenta catalítica e não-catalítica da casca de café sob as temperaturas de 350 e 500°C.
- II. Comparar os processos de pirólise lenta e liquefação hidrotermal da borra de café na recuperação de recursos (bio-óleo e biocarvão).

3. REFERÊNCIAS

ANTAR, Mohammed *et al.* Biomass for a sustainable bioeconomy: An overview of world biomass production and utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 139, n. April 2020, p. 110691, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110691>.

GETACHEW, Adane Tilahun; CHUN, Byung Soo. Influence of pretreatment and modifiers on subcritical water liquefaction of spent coffee grounds: A green waste valorization approach. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 142, p. 3719–3727, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.096>.

ICO. **Coffee production by exporting countries**. 2021. Disponível em: https://www.ico.org/trade_statistics.asp. Acesso em: 06 fev. 2022.

KIM, Soosan *et al.* The valorization of food waste via pyrolysis. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 259, p. 120816, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120816>.

LACHOS-PEREZ, Daniel *et al.* Hydrothermal carbonization and Liquefaction: differences, progress, challenges, and opportunities. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 343, n. September 2021, 2022.

MATRAPAZI, V. K.; ZABANIOTOU, A. Experimental and feasibility study of spent coffee grounds upscaling via pyrolysis towards proposing an eco-social innovation circular economy solution. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 718, p. 137316, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137316>.

MENDOZA MARTINEZ, Clara Lisseth *et al.* Evaluation of thermochemical routes for the valorization of solid coffee residues to produce biofuels: A Brazilian case. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 137, n. April 2020, p. 110585, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110585>.

MUSSATTO, Solange I *et al.* Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. **Food and Bioprocess Technology**, [s. l.], v. 4, n. 5, p. 661–672, 2011.

QUISPE, Isabel; NAVIA, Rodrigo; KAHHAT, Ramzy. Energy potential from rice husk through direct combustion and fast pyrolysis: A review. **Waste Management**, [s. l.], v. 59, p. 200–210, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.001>.

CAPÍTULO 1 - REVISÃO DE LITERATURA

1. CAFÉ

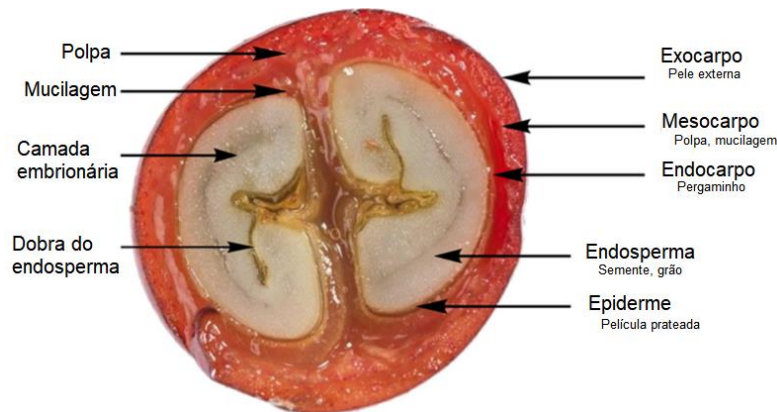
A indústria cafeeira é centenária e o café cultivado e negociado há mais de 100 anos, sendo considerado uma *commodity* importante em vários países (VOGT, 2019). Aproximadamente 400 milhões de xícaras de café são consumidas anualmente e essa demanda mundial vem sendo expandida. Desde os anos 1990 a demanda mundial por café cresceu mais de 60%. Entre 2018 e 2019 o Brasil foi o maior produtor mundial de café (UTRILLA-CATALAN *et al.*, 2022).

Com o crescimento da demanda e produção de café, a quantidade de resíduos gerados também é crescente. Esses resíduos podem ser produzidos pela agroindústria do café durante seu processamento ou no local de consumo, como a borra de café (MENDOZA MARTINEZ *et al.*, 2021). Dessa forma é importante buscar usos alternativos para os resíduos da cadeia produtiva cafeeira (ATABANI *et al.*, 2022). Para isso faz-se necessário o entendimento de alguns conceitos relativos ao fruto do café e seu processamento.

1.1 Anatomia do café arábica (*coffea arabica*)

A Figuras 1 mostra a anatomia do café arábica. O café é um fruto constituída de casca, polpa e semente. A casca é denominada de exocarpo, sob a casca, há o mesocarpo ou polpa. Já a mucilagem é uma membrana interna à polpa, que envolve a semente do café. O endosperma é a semente ou grão do café, é coberta por uma película prateada (epiderme) e o pergaminho (endocarpo). A parte do café consumida como bebida é a semente, ou grão (ARYA *et al.*, 2022). A composição química de cada componente do café se encontra na Tabela 1.

Figura 1 - Anatomia do Café arábica.



Fonte: Adaptado de Bastian et al. (2021).

Tabela 1 - Composição química dos componentes do fruto do café.

Composição química (% base seca)				
Biomassa	Lignina	Hemiceluloses	Celulose	Referência
Polpa	17,5	2,3	63	(MURTHY; NAIDU, 2012)
Pergaminho	26,6	34,8	41,2	(MENDOZA MARTINEZ <i>et al.</i> , 2019)
Casca	9,0	7,0	43,0	(MURTHY; NAIDU, 2012)
Película prateada	1,0	13,1	17,8	(MURTHY; NAIDU, 2012)
Borra de café	0,05	36,7	8,6	(MURTHY; NAIDU, 2012)

Fonte: A autora.

1.2 Processamento do café

Em seguida a colheita, o café cereja (o fruto maduro do café) passa por diversos processos a fim de se obter os grãos verdes de café. Esse processamento deve ser feito rapidamente para que seja evitada a proliferação de fungos e deterioração do fruto. O processamento do café tem como objetivo a remoção da casca, película prateada, mucilagem, pergaminho e a polpa do café. Esses processos podem ser divididos em secos, úmidos e semi-secos (ILLY, 2002).

O processamento pro via seca do café é o mais utilizado no Brasil (MENDOZA MARTINEZ *et al.*, 2021). Nesse tipo de processamento o café cereja com umidade por volta de 70% é colocado para secar naturalmente ao sol até atingir a umidade de 15%. Em seguida, a polpa, pergaminho e película de prata secas são removidas e o grão do café é levado para secar novamente até atingir uma umidade de 12%. Esse é o tipo de processamento pelo qual é mais difícil de se obter uma bebida de alta qualidade (BASTIAN *et al.*, 2021). No processamento

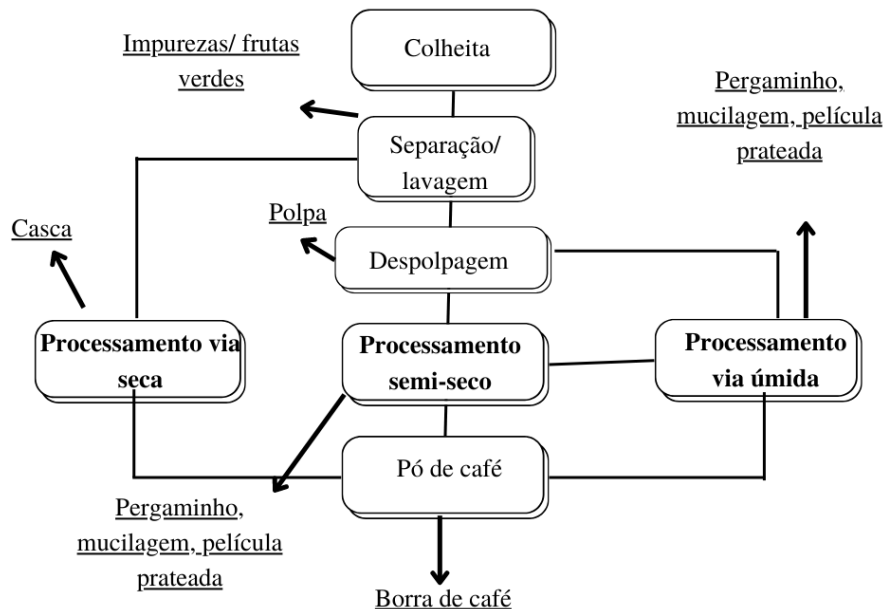
por via seca, a casca do café se refere a polpa, pergaminho e película prateada secas.

Entretanto, no processamento do café por via úmida, ocorre o despolpamento mecânico do café cereja. No entanto, parte da mucilagem continua presa ao pergaminho. Esses resíduos são degradados por fermentação e em seguida, o grão é seco (BASTIAN *et al.*, 2021).

De forma similar ao processo via úmida, no processo semi-seco ocorre o despolpamento mecânico do café cereja e, em seguida, é levado para a secagem com o restante da mucilagem presa ao grão. Isso permite que o grão do café tenha um sabor mais adocicado que o grão obtido através de outros processos (BASTIAN *et al.*, 2021). Dessa forma, neste trabalho, a casca do café se refere a polpa do café e parte da mucilagem removidas através do processo mecânico.

Assim, todas as formas de processamento do café geram resíduos, que são mostrados na Figura 2. Para 1 kg de café cereja, são gerados 290 g de polpa no processo semi-seco e por via úmida; no processo semi-seco são gerados 50 g de mucilagem e 142 g de pergaminho e partes de película prateada. No processo por via úmida são gerados 50 g de mucilagem, 142 g de pergaminho e película prateada, enquanto que no processo por via seca são gerados 500 g de casca de café; todos os processos geram cerca de 466 g de borra de café para cada 1 kg de café cereja processado (MENDOZA MARTINEZ *et al.*, 2021).

Figura 2 - Processamentos do café e seus resíduos gerados.



Fonte: A autora.

2. APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS DO CAFÉ

Existem diversas formas de aproveitamento energético dos resíduos sólidos do café. Elas podem ser bioquímicas, físico-química e termoquímica. São exemplos desses processos, respectivamente, a biodigestão, densificação e a combustão direta. A escolha do processo de aproveitamento de energia é determinada através das características da biomassa estudada (MENDOZA MARTINEZ *et al.*, 2021).

A conversão termoquímica da biomassa diz respeito a processos que ocorrem em elevadas temperaturas, produzindo calor ou novos produtos, como biocarvão, bio-óleo e biogás. Como exemplos de processos de conversão termoquímica, pode-se citar a combustão direta, gaseificação, pirólise e processos hidrotermais (LACHOS-PEREZ *et al.*, 2022; MENDOZA MARTINEZ *et al.*, 2021). Os dois últimos serão o foco deste trabalho.

2.1 Pirólise

A pirólise é o processo de degradação térmica na ausência de oxigênio produzindo carvão, óleo e gás como produtos, mostrados na Figura 3. O rendimento desses produtos depende de fatores operacionais como composição da biomassa (principalmente o teor de umidade), tempo de residência do processo e taxa de aquecimento. Esse processo pode ser dividido em três tipos a depender das condições operacionais, a pirólise lenta, rápida ou *flash* (FAHMY *et al.*, 2020).

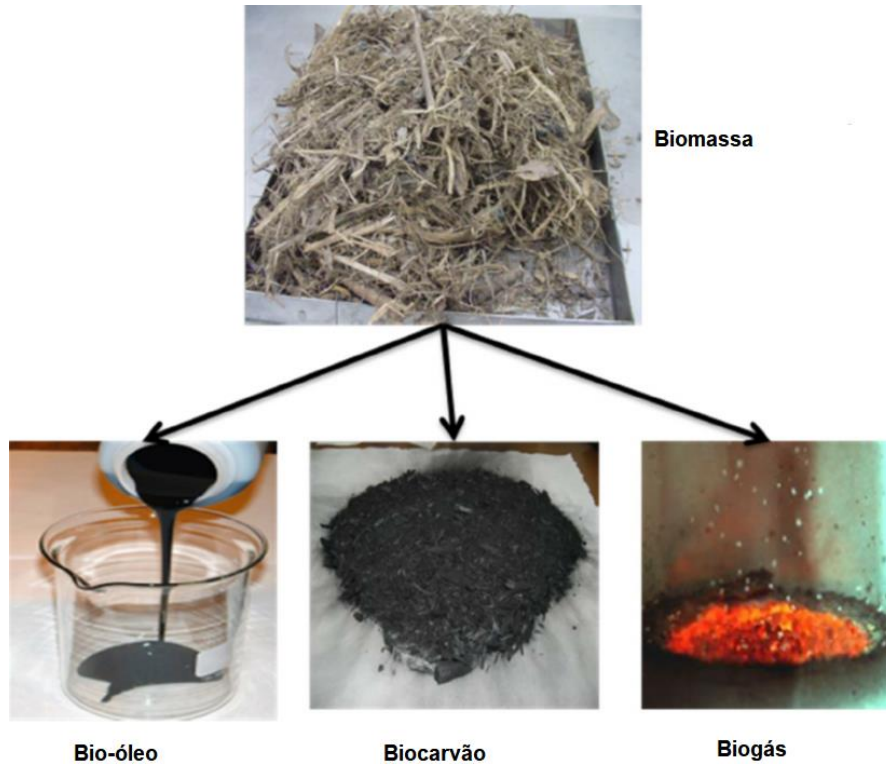
A pirólise lenta é caracterizada por baixas taxas de aquecimento, além de tempos de residência longos, ou seja, a pirólise é conduzida durante horas ou dias. A temperatura é relativamente baixa, e não supera os 500°C, geralmente. Esse processo favorece a produção de produto sólido, porque os elevados tempos de residência favorece o processo de reações de repolimerização (FAHMY *et al.*, 2020; SETTER *et al.*, 2020).

A pirólise rápida é conduzida com altas taxas de aquecimento ($10 \sim 200^\circ\text{C s}^{-1}$) e um tempo de residência inferior a 0,5 s. As temperaturas variam entre 500 e 650°C, favorecendo a produção de bio-óleo, com um rendimento variando de 50 a 70% (FAHMY *et al.*, 2020; MENDOZA MARTINEZ *et al.*, 2021).

Já a pirólise *flash* é similar a pirólise rápida, com tempos de residência igualmente baixos (<0,5 s), mas com taxas de aquecimento que podem chegar a $2500^\circ\text{C s}^{-1}$. As temperaturas

podem variar de 400 a 600°C, podendo chegar a 1000°C. O produto favorecido nesse processo é o bio-óleo, com um rendimento que pode variar de 75 a 80% (FAHMY *et al.*, 2020).

Figura 3 - Exemplos de produtos da pirólise de biomassa.



Fonte: Adaptado de Kabir *et al.* (2015).

2.2 Processos hidrotermais

Processos hidrotermais são aqueles que acontecem sobre atmosfera saturada, pressão superior a atmosférica e em altas temperaturas. Esses processos são ideais para matérias-primas com alto teor de umidade, uma vez que não necessita de secagem prévia. Esse processo pode ser dividido em carbonização hidrotermal, liquefação hidrotermal e gaseificação hidrotermal (RUIZ *et al.*, 2021).

A principal diferença entre esses três processos é a faixa de temperatura em que eles ocorrem e os principais produtos gerados. A carbonização hidrotermal ocorre em temperaturas que variam de 180 a 250°C e favorece a produção do produto sólido. Já em temperatura que variam de 250 a 375 °C ocorre a liquefação hidrotermal, favorecendo a geração do produto líquido. Temperaturas superiores a 375°C e pressões acima de 221 bar, ocorre a gaseificação

hidrotermal, produzindo em maior quantidade gás, mais especificamente hidrogênio (H₂) ou metano (CH₄) (LACHOS-PEREZ *et al.*, 2022; TRAN, 2016).

A principal diferença entre os processos hidrotermais e a pirólise é a necessidade de secagem, por isso ela é considerada pirólise hidratada, já que o principal agente nas reações é a água, em condições sub ou supercríticas. Os processos hidrotermais não precisam de secagem prévia, diferentemente da pirólise, que o teor de umidade influencia na qualidade da produção do produto líquido (LACHOS-PEREZ *et al.*, 2022; JENA; DAS, 2011). Assim, esses parâmetros influenciam no balanço de energia, ou seja, na relação entre a energia necessária para o processo e a energia produzida a partir do processo, bem como na escolha da biomassa.

3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

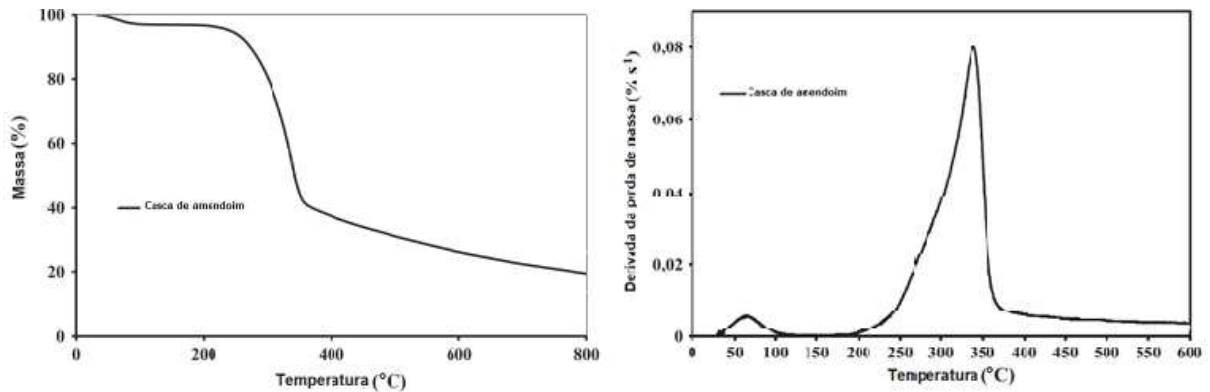
3.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica onde a massa de uma amostra é medida em função da temperatura ou tempo, numa atmosfera inerte ou reativa (com a presença de oxigênio). Os resultados da análise termogravimétrica são mostrados em uma curva da perda de massa em função da temperatura (ou tempo) (BOTTOM, 2008).

A primeira derivada da curva de TGA é conhecida como termogravimétrica diferencial (DTG) e mostra a taxa na qual há mudança de massa. As principais mudanças na massa causam degraus na curva de TGA e picos na curva de DTG. São diversos os efeitos que podem causar perdas de massa, como evaporação de constituintes voláteis, decomposição térmica em uma atmosfera inerte com a formação de produtos gasosos, reações químicas heterogêneas, dentre outros (BOTTOM, 2008).

Essa análise é usada para determinar a temperatura na qual as principais reações ocorrem na degradação térmica de uma biomassa. Além disso, pode ser usada também para determinar a composição dessa biomassa (VIKRAM; ROSHA; KUMAR, 2021). A Figura 4 apresenta uma demonstração de um gráfico de análise TGA e a Figura 5 apresenta uma demonstração de um gráfico de análise DTG.

Figura 4 - Curva TGA e DTG da casca de amendoim.



Fonte: Adaptado de Jeguirim *et al.* (2014)

3.2 Poder Calorífico

O potencial energético de um combustível é medido através do seu poder calorífico que é definido como o calor produzido pela combustão de um quilograma de combustível a 760 mmHg de pressão e 0°C (HUGOT, 1986; JENKINS *et al.*, 1998). O poder calorífico é dividido em superior e inferior.

O poder calorífico inferior pode ser definido como a quantidade de calor armazenado na biomassa subtraindo o calor latente de vaporização da água. Já o poder calorífico superior é o valor do poder calorífico inferior com adição do calor latente de vaporização da água (GUPTA; MONDAL, 2020).

O poder calorífico superior pode ser aferido diretamente através de uma bomba calorimétrica ou determinado indiretamente através de regressões lineares com base no teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio da substância (NHUCHHEN; SALAM, 2012). Já o poder calorífico inferior poder ser determinado através da Equação 1 (KABE *et al.*, 2004).

$$PCI = PCS - 600(u + 9H) \quad (1)$$

em que,

PCI - poder calorífico inferior ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$);

PCS - poder calorífico superior ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$);

u - umidade (decimal); e,

H - teor de hidrogênio com umidade constante (decimal).

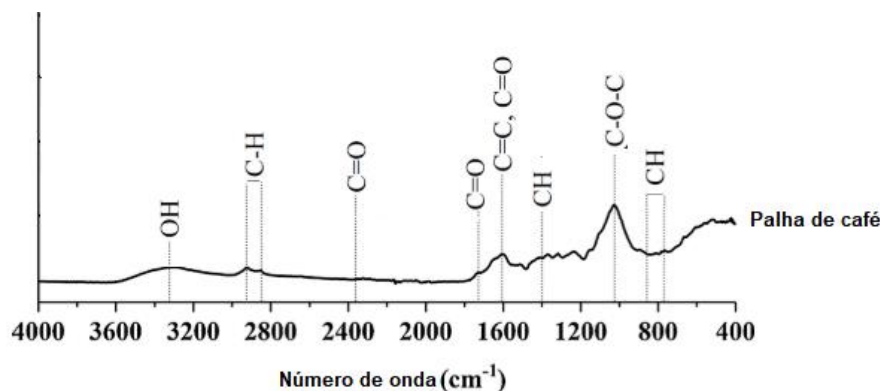
3.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A região do espectro eletromagnético situada na faixa de número de ondas que varia de 14290 e 200 cm^{-1} é chamada de infravermelho. A região entre 4000 e 400 cm^{-1} é chamada de infravermelho médio, muito estudada pelos químicos orgânicos. Enquanto que a região denominada infravermelho próximo corresponde a faixa entre 14290 e 4000 cm^{-1} . Já a região do infravermelho distante é a que está localizada entre 700 e 200 cm^{-1} (BARBOSA, [s. d.]).

A espectroscopia na região do infravermelho é a medida da absorbância (transmitância) devido as energias de ligação entre os estados de rotação e vibração quando há a absorção de energia nessa região por uma molécula. Cada grupo funcional está associado a uma banda de absorbância (transmitância). Logo, a identificação da banda pode culminar na identificação dos grupos funcionais e das moléculas que compõem o material. A transformada de Fourier quando associada a esse método, aumenta a resolução do espectro de infravermelho obtido (GAFFNEY; MARLEY; JONES, 2002).

O espectro de infravermelho é um gráfico da transmitância ou absorbância (0 ~100%) versus o número de onda (ou frequência) (BARBOSA, [s. d.]). A Figura 5 mostra um exemplo de análise de FTIR.

Figura 5 - Demonstração do espectro de FTIR da palha de café.



Fonte: Adaptado de Setter *et al.*, (2020).

Dessa forma, em processos termoquímicos, a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier é utilizada para identificar os grupos funcionais que compõem tanto a matéria prima utilizada quanto os produtos sólidos e líquidos obtidos. Já que, por exemplo, o processo de carbonização é responsável pela formação de alguns grupos funcionais no biocarvão como carboxilas e hidroxilas (PEREIRA LOPES; ASTRUC, 2021).

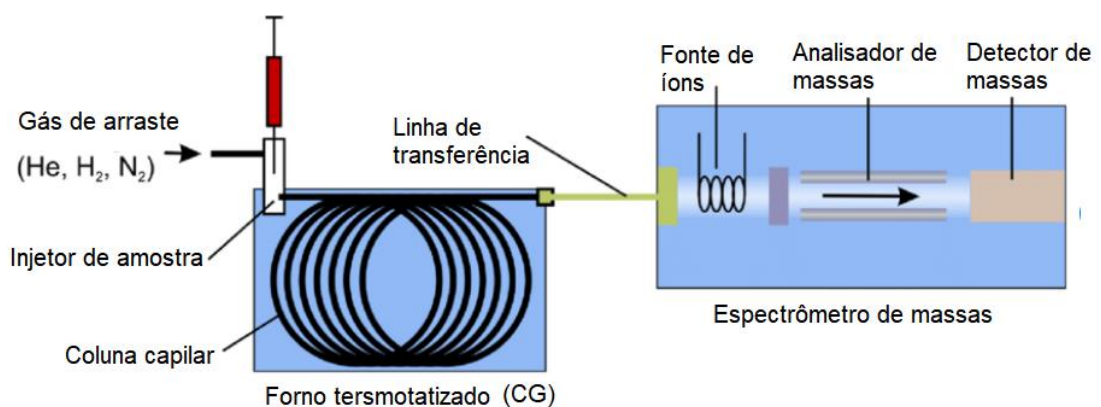
3.4 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS)

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas é um método usado para a identificação de compostos presentes em uma amostra. A cromatografia gasosa separa os componentes da mistura gasosa a ser analisada, enquanto que a espectrometria de massas realiza a identificação desses compostos que foram separados (MEDEIROS; SIMONEIT, 2007).

Na cromatografia gasosa, os componentes de uma mistura são distribuídos em fase estacionária e fase móvel a fim de serem separados. A fase estacionária está contida na coluna cromatográfica e a fase móvel é denominada gás de arraste. Assim, durante a passagem do gás de arraste sobre a coluna cromatográfica, os componentes a serem analisados são distribuídos e retidos em cada coluna de acordo com sua afinidade físico-química por um tempo de retenção diferente para cada espécie. Ao chegar ao fim da coluna, as espécies separadas seguem para o espectrômetro de massas (KARASEK; CLEMENT, 2012; MAŠTOVSKÁ; LEHOTAY, 2003).

No espectrômetro de massas ocorre um processo de ionização molecular, que culmina na produção de íons. Esses íons são separados e a porcentagem relativa de cada íon é determinada. Os fragmentos gerados funcionam como impressão digital para cada molécula analisada, permitindo a determinação de fórmula molecular e peso (KIRCHNER *et al.*, 2005; SPARKMAN; PENTON; KITSON, 2011). Com isso e com o auxílio de um banco de dados, é possível determinar a porcentagem relativa de cada composto na amostra estudada. A Figura 6 apresenta o esquema de um cromatógrafo acoplado ao espectrômetro de massas.

Figura 6 - Esquema de um cromatógrafo acoplado ao espectrômetro de massas.



Fonte: Adaptado de Rak (2019).

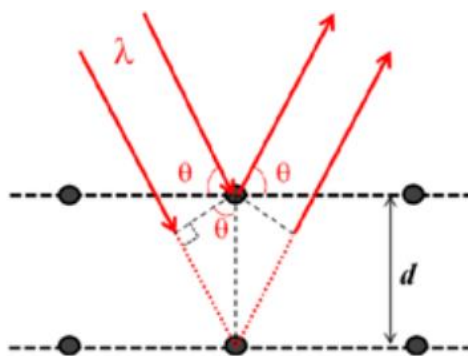
3.5 Análise de difração de raio-X (DRX)

Os raios X são ondas eletromagnéticas cujo comprimento de onda vai de 10^{-6} nm a 10^{-8} nm e a frequência varia entre 3×10^{16} HZ e 3×10^{23} HZ (RODRIGUES, 2005). A difração de raios X é uma técnica não destrutiva usada para estudar estruturas cristalinas, ou seja, um conjunto ordenado de átomos. A composição morfológica e química do cristal pode ser estabelecida com base nos padrões de difração obtidos (BUNACIU; UDRIȘTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015).

A difração de raio X pode ocorrer quando um feixe de raios X é lançado sobre um cristal e uma parte desse feixe emerge do cristal com o mesmo comprimento de onda e uma direção diferente. Esse fenômeno não ocorre em materiais amorfos, que são estruturas cuja regularidade da rede cristalina é baixa (RODRIGUES, 2005).

Quando há a incidência de um feixe de raios X em materiais sólidos, parte desse feixe é espalhada em várias direções pelos elétrons associados aos átomos que constituem esse sólido. Essas ondas interferem umas nas outras por serem emitidas em várias direções. Essa interferência pode ser construtiva ou destrutiva. A difração é considerada uma interferência construtiva (ALI; CHIANG; SANTOS, 2022). O fenômeno de difração de raio X é representado na Figura 7. A Equação 2 é a Lei de Bragg que descreve o comportamento de difração de raio X.

Figura 7 - Representação do fenômeno de difração de raio X.



Fonte: Adaptado de Kim *et al.*, (2013).

$$n \lambda = 2 d \sin (\theta) \quad (2)$$

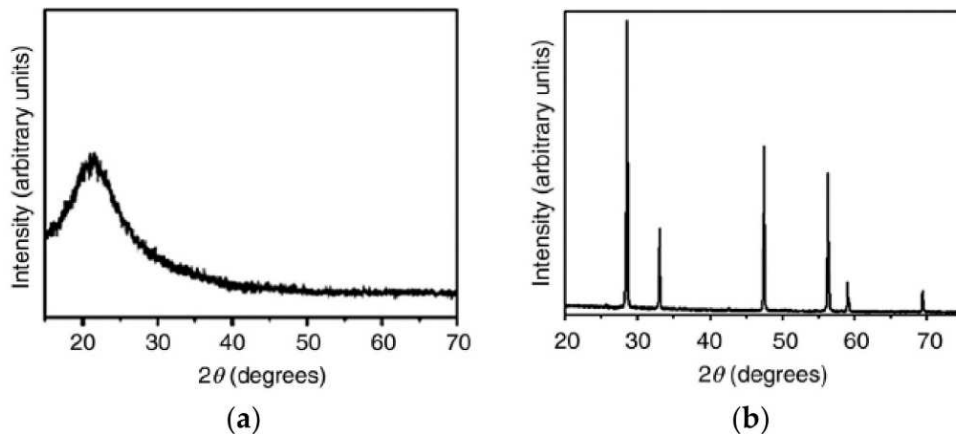
em que,

n - ordem de reflexão (difração) (adimensional);

λ - comprimento de onda (nm);
 d - distância interplanar (nm); e ,
 θ - ângulo de difração ($^{\circ}$);

Nas análises de biocarvão a análise de difração de raio X pode ser usada para determinar a composição do material, se é amorfo ou cristalino (GUIMARÃES *et al.*, 2022). Se houver picos característicos de cristais, esses picos podem ser identificados com base na faixa em que apareceram (ALI; CHIANG; SANTOS, 2022). A Figura 8a apresenta um exemplo de difração de raio X em um material amorfo, enquanto que a Figura 8b apresenta a difração de raio X em um material cristalino.

Figura 8 - Difração de raio X a) em um material amorfo e b) em um material cristalino.



Fonte: Lamas *et al.* (2017)

3.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma análise que permite a identificação da estrutura química da amostra analisada. É uma análise complementar a difração de raio X, permitindo não só a identificação da célula unitária básica de um material cristalino, mas estruturas longas bem como o grau de desordem da amostra (THAPLIYAL *et al.*, 2022).

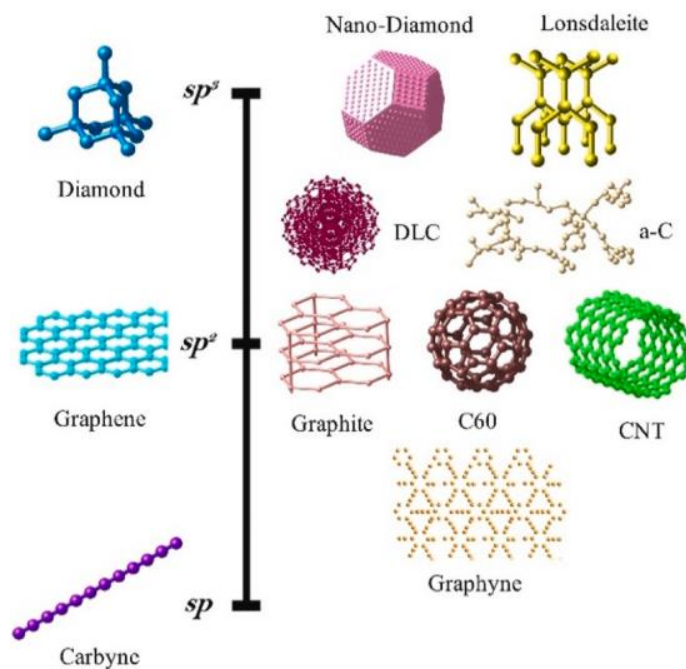
No espalhamento Raman, os fótons da radiação eletromagnética que incidiram sobre a amostra analisada sofrem um espalhamento inelástico, emitindo fótons com maior ou menor energia que a inicial. Essa diferença entre fótons incidentes e refletidos funciona como uma impressão digital de cada material, permitindo sua identificação (LUPOI, 2012).

Essa técnica é muito utilizada para caracterizar materiais carbonáceos. O carbono é

único que forma ligações com ele mesmo através dos orbitais s, p e d e hibridizações sp^1 , sp^2 , sp^3 , sp^3-sp^2 (DATTAGUPTA, 2020). A Figura 9 mostra as estruturas carbonáceas resultantes dessas hibridizações.

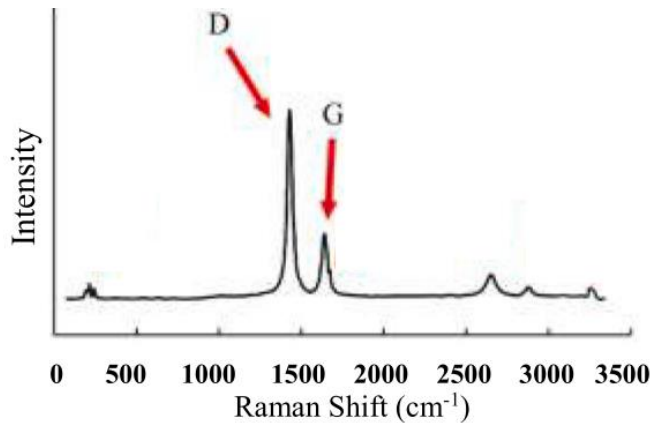
Os exemplos de hibridizações de sp^2 possuem estruturas cristalinas similares, resultando em espectros Raman relacionados. Os espectros de carbonos desse tipo possuem duas bandas características, as bandas G e D. A primeira é conhecida como banda tangencial ou de grafite, é uma característica única de todos os materiais carbonáceos ligados ao sp^2 e é a banda espectral mais proeminente. Já a banda D surge devido a defeitos em estruturas planares, por isso estruturas de grafite e grafeno não possuem essa banda, já que os defeitos estão ausentes. O quociente entre as intensidades da banda D e da banda G são medidas eficazes do nível de desordem do material (I_D/I_G). Assim, amostras com baixo I_D/I_G indicam que sua estrutura é mais ordenada, com menos falhas, que estruturas com alto valor de I_D/I_G (THAPLIYAL *et al.*, 2022). A Figura 10 mostra o espectro Raman característico de uma estrutura carbonácea com hibridização sp^2 .

Figura 9 - Estruturas carbonáceas e alótropos resultantes das hibridizações.



Fonte: Thapliyal *et al.* (2022)

Figura 10 - Espectro Raman característico de uma estrutura carbonácea com hibridização sp^2 .



Fonte: Adaptado de Thapliyal *et al.* (2022).

5. REFERÊNCIAS

- ALI, Asif; CHIANG, Yi Wai; SANTOS, Rafael M. X-Ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions. **Minerals**, [s. l.], v. 12, n. 2, 2022.
- ARYA, Shalini S. *et al.* The wastes of coffee bean processing for utilization in food: a review. **Journal of Food Science and Technology**, [s. l.], v. 59, n. 2, p. 429–444, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13197-021-05032-5>.
- ATABANI, A.E. *et al.* A state-of-the-art review on spent coffee ground (SCG) pyrolysis for future biorefinery. **Chemosphere**, [s. l.], v. 286, n. July 2021, p. 131730, 2022.
- BARBOSA, L C de A. Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. 2007. **Viçosa: UFV**, [s. l.],
- BASTIAN, Februdi *et al.* From plantation to cup: Changes in bioactive compounds during coffee processing. **Foods**, [s. l.], v. 10, n. 11, p. 1–27, 2021.
- BOTTOM, Rod. Thermogravimetric analysis. **Principles and applications of thermal analysis**, [s. l.], v. 1, p. 87–118, 2008.
- BUNACIU, Andrei A.; UDRIȘTIOIU, Elena gabriela; ABOUL-ENEIN, Hassan Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 45, n. 4, p. 289–299, 2015.
- DATTAGUPTA, Sushanta. Carbon Hybridization to Tight-Binding to Dirac Solid. **Resonance**, [s. l.], v. 25, n. 2, p. 249–268, 2020.
- FAHMY, Tamer Y.A. *et al.* Biomass pyrolysis: past, present, and future. **Environment, Development and Sustainability**, [s. l.], v. 22, n. 1, p. 17–32, 2020.
- GAFFNEY, Jeffrey S; MARLEY, Nancy A; JONES, Darin E. Fourier transform infrared

(FTIR) spectroscopy. **Characterization of Materials**, [s. l.], p. 1–33, 2002.

GUIMARÃES, Tiago *et al.* Biochar-iron composites: An efficient material for dyes removal. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, [s. l.], v. 17, n. January, 2022.

GUPTA, Goutam Kishore; MONDAL, Monoj Kumar. 15 - Bioenergy generation from agricultural wastes and enrichment of end products. *In*: KUMAR, R Praveen *et al.* (org.). **Refining Biomass Residues for Sustainable Energy and Bioproducts**. [S. l.]: Academic Press, 2020. p. 337–356. *E-book*. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128189962000156>.

ILLY, Ernesto. The complexity of coffee. **Scientific American**, [s. l.], v. 286, n. 6, p. 86–91, 2002.

JEGUIRIM, M. *et al.* Thermal characterization and pyrolysis kinetics of tropical biomass feedstocks for energy recovery. **Energy for Sustainable Development**, [s. l.], v. 23, p. 188–193, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.esd.2014.09.009>.

JENA, Umakanta; DAS, K. C. Comparative evaluation of thermochemical liquefaction and pyrolysis for bio-oil production from microalgae. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 25, n. 11, p. 5472–5482, 2011.

JENKINS, B. M. *et al.* Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 54, n. 1–3, p. 17–46, 1998.

KABE, Toshiaki *et al.* (org.). 1 - Methods of Classification and Characterization of Coal. *In*: **Coal and Coal-Related Compounds**. [S. l.]: Elsevier, 2004. (Studies in Surface Science and Catalysis). v. 150, p. 1–79. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299104800065>.

KABIR, Mohammed J; CHOWDHURY, Ashfaque Ahmed; RASUL, Mohammad G. Pyrolysis of municipal green waste: a modelling, simulation and experimental analysis. **Energies**, [s. l.], v. 8, n. 8, p. 7522–7541, 2015.

KARASEK, Francis W; CLEMENT, Ray E. **Basic gas chromatography-mass spectrometry: principles and techniques**. [S. l.]: Elsevier, 2012.

KIM, Seong H.; LEE, Christopher M.; KAFLE, Kabindra. Characterization of crystalline cellulose in biomass: Basic principles, applications, and limitations of XRD, NMR, IR, Raman, and SFG. **Korean Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 30, n. 12, p. 2127–2141, 2013.

KIRCHNER, Michal *et al.* Possibilities and limitations of quadrupole mass spectrometric detector in fast gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1090, n. 1–2, p. 126–132, 2005.

LACHOS-PEREZ, Daniel *et al.* Hydrothermal carbonization and Liquefaction: differences, progress, challenges, and opportunities. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 343, n. September 2021, 2022.

LAMAS, Diego G *et al.* X-ray Diffraction and Scattering by Nanomaterials. *In*: **NANOCHARACTERIZATION TECHNIQUES**. [S. l.]: Elsevier, 2017. p. 111–182.

LUPOI, Jason S. **Developments in enzyme immobilization and near-infrared Raman spectroscopy with downstream renewable energy applications**. [S. l.]: Iowa State University, 2012.

MAŠTOVSKÁ, Kateřina; LEHOTAY, Steven J. Practical approaches to fast gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1000, n. 1–2, p. 153–180, 2003.

MEDEIROS, Patricia M; SIMONEIT, Bernd R T. Gas chromatography coupled to mass spectrometry for analyses of organic compounds and biomarkers as tracers for geological, environmental, and forensic research. **Journal of separation science**, [s. l.], v. 30, n. 10, p. 1516–1536, 2007.

MENDOZA MARTINEZ, Clara Lisseth *et al.* Characterization of residual biomasses from the coffee production chain and assessment the potential for energy purposes. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 120, n. November 2018, p. 68–76, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.11.003>.

MENDOZA MARTINEZ, Clara Lisseth *et al.* Evaluation of thermochemical routes for the valorization of solid coffee residues to produce biofuels: A Brazilian case. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 137, n. April 2020, p. 110585, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110585>.

MURTHY, Pushpa S; NAIDU, M Madhava. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition—A review. **Resources, Conservation and recycling**, [s. l.], v. 66, p. 45–58, 2012.

NHUCHHEN, Daya Ram; SALAM, P Abdul. Estimation of higher heating value of biomass from proximate analysis: A new approach. **Fuel**, [s. l.], v. 99, p. 55–63, 2012.

PEREIRA LOPES, Renata; ASTRUC, Didier. **Biochar as a support for nanocatalysts and other reagents: Recent advances and applications**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2021-. ISSN 00108545.v. 426 Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213585>.

RODRIGUES, José de Anchieta. **Raios X: Difração e espectroscopia**. São Carlos: EDUFSCAR, 2005.

RUIZ, Héctor A *et al.* Severity factor kinetic model as a strategic parameter of hydrothermal processing (steam explosion and liquid hot water) for biomass fractionation under biorefinery concept. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 342, p. 125961, 2021.

SETTER, C. *et al.* Energy quality of pellets produced from coffee residue: Characterization of the products obtained via slow pyrolysis. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 154, p. 112731, 2020.

SETTER, C. *et al.* Slow pyrolysis of coffee husk briquettes: Characterization of the solid and liquid fractions. **Fuel**, [s. l.], v. 261, n. September 2019, 2020.

SPARKMAN, O David; PENTON, Zelda; KITSON, Fulton G. **Gas chromatography and mass spectrometry: a practical guide**. [S. l.]: Academic press, 2011.

THAPLIYAL, Vibhor *et al.* A concise review of the Raman spectra of carbon allotropes. **Diamond and Related Materials**, [s. l.], v. 127, n. June, p. 109180, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109180>.

TRAN, Khanh-Quang. Fast hydrothermal liquefaction for production of chemicals and biofuels from wet biomass—the need to develop a plug-flow reactor. **Bioresource technology**, [s. l.], v. 213, p. 327–332, 2016.

UTRILLA-CATALAN, Rebeca *et al.* Growing Inequality in the Coffee Global Value Chain: A Complex Network Assessment. **Sustainability**, [s. l.], v. 14, n. 2, p. 672, 2022.

VIKRAM, Shruti; ROSHA, Pali; KUMAR, Sandeep. Recent modeling approaches to biomass pyrolysis: A review. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 35, n. 9, p. 7406–7433, 2021.

VOGT, Melissa. **Variance in Approach toward a ‘Sustainable’ Coffee Industry in Costa Rica: Perspectives from Within; Lessons and Insights**. [S. l.]: Ubiquity Press, 2019.

RAK, D. **Association, aggregation, and segregation phenomena in complex liquids**. Ph.D. thesis – Faculty of mining, ecology, process control and geotechnologies, Technical University of Kosice. Kosice, p. 145. 2019.

CAPÍTULO 2 - PIRÓLISE NÃO CATALÍTICA E CATALÍTICA DE CASCA DE CAFÉ PARA APROVEITAMENTO ENERGÉTICO.

Resumo: A casca de café é uma das biomassas que têm se mostrado como matéria-prima propícia para a geração de energia renovável. No presente trabalho foi avaliada a eficiência energética da pirólise da casca de café com cloreto de magnésio (MgCl_2) e cloreto de zinco (ZnCl_2) como catalisadores e sem aporte de catalisador em diferentes temperaturas. O bio-óleo obtido a partir da pirólise de casca de café com MgCl_2 a 500°C apresentou maior porcentagem relativa de compostos oxigenados e a menor porcentagem relativa de compostos nitrogenados do que as demais amostras de bio-óleos, favorecendo seu uso como combustível. O maior rendimento do bio-óleo ($39,47 \pm 0,81$ %) e menor do biocarvão ($42,96 \pm 1,02$ %) foram obtidos nestas mesmas condições. O maior poder calorífico superior obtido pela fração orgânica do bio-óleo foi obtido para a pirólise da casca de café sem aporte de catalisadores a 500°C ($34,8 \pm 0,00$ MJ kg^{-1}). Em relação ao balanço de energia, o processo de pirólise catalítica a 350°C (Razão do consumo de energia (RCE) = 0,84) gerou mais energia que consumiu em comparação com o processo de pirólise sem aporte de catalisador na mesma temperatura (RCE = 0,94). Logo, a pirólise de casca de café com MgCl_2 a 350°C apresentou como o processo mais eficiente para a geração de energia.

Palavras-chave: Biomassa, cloreto de magnésio, cloreto de zinco.

CHAPTER 2 - NON-CATALYTIC AND CATALYTIC PYROLYSIS OF COFFEE HUSK FOR ENERGY USE.

Abstract: Coffee husk is one of the biomasses that are a suitable raw material for the generation of renewable energy. The present work evaluated the energy efficiency of the coffee husk slow pyrolysis with magnesium chloride (MgCl_2) and zinc chloride (ZnCl_2) as catalysts and without catalyst input at different temperatures. The bio-oil obtained from the pyrolysis of coffee husk with MgCl_2 at 500°C presented a higher percentage of oxygenated compounds and a lower percentage of nitrogen compounds than the other bio-oil samples favoring its use as fuel. The highest bio-oil yield and the lowest biochar yield were obtained under the same conditions. The highest high heating value obtained by the organic fraction of the bio-oil was obtained for the pyrolysis of the coffee husk without the contribution of catalysts at 500°C (34.8 MJ kg^{-1}). Regarding the energy balance, the catalytic pyrolysis process at 350°C ($\text{RCE} = 0.84$) generated more energy than it consumed compared to the pyrolysis process without catalyst input at the same temperature ($\text{RCE} = 0.94$). Therefore, the pyrolysis of coffee husks with MgCl_2 at 350°C was the most efficient process for power generation.

Keywords: Biomass, magnesium chloride, zinc chloride.

1. INTRODUÇÃO

A utilização de fontes alternativas para a geração de energia tem sido demandada mundialmente a fim de diminuir a dependência de combustíveis fósseis. A biomassa, incluindo resíduos agroindustriais, pode proporcionar aproximadamente 10% do total da energia mundial (ANTAR *et al.*, 2021; QUISPE; NAVIA; KAHHAT, 2017). Além disso, um terço da produção anual de alimentos é desperdiçada, o que em nível mundial equivale a 3,9 bilhões de toneladas (LACHOS-PEREZ *et al.*, 2022). Assim, muitos resíduos agrícolas são gerados (BENÍTEZ, 2021). O uso desses resíduos para a geração de energia tem sido visto com uma alternativa para aumentar a segurança energética mundial e promover uma nova destinação a um material que seria descartado.

Atualmente, o Brasil é o maior produtor e exportador mundial de café (ICO, 2021), sendo Minas Gerais o estado que mais produz no país (CONAB, 2020). Contudo, o processamento do café gera uma grande quantidade de resíduos, uma vez que mais de 50% do fruto do café é descartado (ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2012). Dentre os resíduos gerados, pode-se citar a casca do café, que corresponde a 50~60% do fruto seco (MUSSATTO *et al.*, 2011).

A pirólise é um processo que pode ser usado para transformar a biomassa residual do café em energia, gerando produtos sólidos, líquidos e gasosos. Esse processo se baseia na decomposição térmica na ausência de oxigênio. Os tipos mais comuns de classificação da pirólise são: lenta e rápida (KIM *et al.*, 2020). A pirólise rápida se caracteriza por apresentar um reduzido tempo de residência da biomassa no reator, uma elevada taxa de aquecimento, e temperaturas maiores que 500 °C (KAN; STREZOV; EVANS, 2016). A pirólise lenta, por sua vez, é caracterizada por um elevado tempo de residência, de 5 a 30 minutos, uma temperatura inferior à da pirólise rápida e uma menor taxa de aquecimento do reator (DEMIRBAŞ; ARIN, 2002). Todos os tipos de pirólise produzem material líquido (bio-óleo), sólido (biocarvão) e gasoso (biogás). O bio-óleo pode ser usado para a produção de combustíveis (QUISPE; NAVIA; KAHHAT, 2017). Já o biocarvão pode ser usado para o melhoramento do solo, para o tratamento de águas residuárias e para a geração de energia (DEL POZO *et al.*, 2021; GONZÁLEZ *et al.*, 2020; SCHELLEKENS *et al.*, 2018). O biogás pode ser usado para a geração de calor (KLAAS *et al.*, 2015). Tanto o rendimento quanto a composição desses produtos variam com a composição da biomassa utilizada, taxa de aquecimento do processo, temperatura final e pressão (MENDOZA MARTINEZ *et al.*, 2021).

O rendimento e qualidade dos produtos da pirólise podem ser melhorados por meio do

uso de catalisadores, além da otimização das variáveis operacionais (QUISPE; NAVIA; KAHHAT, 2017). Por isso, os pesquisadores têm se esforçado na procura de compostos que otimize o rendimento e qualidade do bio-óleo (WANG *et al.*, 2022).

A literatura registra diversos tipos de catalisadores na pirólise de resíduos agrícolas. O nióbio, por exemplo, foi usado para melhorar a quebra da lignina de casca de arroz, casca de café, capim elefante e bagaço de cana-de-açúcar, agregando valor ao biocarvão gerado pela pirólise (DAVID *et al.*, 2021). Outros potenciais catalisadores são o cloreto de magnésio e o cloreto de zinco, que se mostraram promissores na produção de bio-óleo a partir da casca de arroz e da alfaca (CAO *et al.*, 2020; YÜCEDAĞ; DURAK, 2019).

Como o Brasil é um grande produtor de café e grande gerador de resíduos desse produto agrícola, torna-se interessante o estudo de processos que permitam agregar valor ao resíduo gerado, como melhorar o rendimento e a qualidade do bio-óleo com fins energéticos. No entanto, poucos estudos utilizando catalisadores na pirólise de casca de café foram encontrados na literatura (DAVID *et al.*, 2021; VEZENTSEV *et al.*, 2016) e poucos tiveram como foco melhorar o potencial energético dos produtos da pirólise.

Dessa forma, esse trabalho objetivou a análise energética da pirólise lenta catalítica e não-catalítica da casca de café sob diferentes temperaturas e caracterização físico-química do biocarvão e bio-óleo.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Coleta e preparo da biomassa

As cascas de café foram obtidas na fazenda Colibri & Jatobá, localizada na Zona da Mata mineira. A casca foi obtida *in natura* após o processo de descascamento, em equipamentos projetados para esse fim, realizado por meio do processamento por via semi-seca do café.

Após a coleta, as cascas de café foram armazenadas em sacos de polietileno e transportadas para o Laboratório de Biocombustíveis da Universidade Federal de Viçosa. Elas foram secas naturalmente por um período de 4 a 6 dias e em seguida, foram levadas para uma estufa a 105 °C por 24 horas, terminando o processo de secagem (NGUYEN *et al.*, 2021; SUAREZ; BEATON, 2003). Posteriormente, foram armazenadas em sacos de polietileno hermeticamente fechados (MUKHERJEE *et al.*, 2021) até o uso.

A casca de café seca foi triturada e peneirada a fim de que o diâmetro das partículas

obtido estivesse entre 0,2 e 0,4 mm (CAO *et al.*, 2020).

Para os ensaios sem uso de catalisador, foram utilizadas 30 g da biomassa triturada para a realização da pirólise. Enquanto que, para os ensaios com o uso de catalisadores, uma amostra de 30 gramas da biomassa triturada e seca foi misturada aos catalisadores na proporção 1/10 (3 g de cada catalisador e 30 g de biomassa) (CAO *et al.*, 2020). A mistura de biomassa, catalisador e água deionizada foi agitada de forma constante com agitador magnético por 24 horas sob temperatura ambiente (GEYIKÇI *et al.*, 2012). Em seguida, essa mistura foi seca por 24 horas a 105 °C em estufa e triturada novamente para obtenção de uma granulometria de 0,2 a 0,4 mm (TANCREDI *et al.*, 2017). Os catalisadores usados foram o cloreto de magnésio (MgCl₂) e o cloreto de zinco (ZnCl₂) (Êxodo Científica, Sumaré, Brasil).

2.2 Procedimentos experimentais

2.2.1 Pirólise

A pirólise lenta da casca de café foi conduzida em um reator confeccionado em aço inoxidável com 60 cm de altura e 6,5 cm de diâmetro interno. O reator foi alocado dentro de uma mufla (LF2312, Jung, Blumenau, Brasil), com a temperatura ajustada com auxílio de termopares localizados dentro do reator. A pirólise foi conduzida sob temperaturas de 350 °C ou 500 °C, com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, taxa de fluxo do nitrogênio de 10 L h⁻¹, gerando uma atmosfera inerte, e tempo de residência de 1 hora após atingir a temperatura de interesse. Em um kitassato foram condensados os gases voláteis, obtendo-se o bio-óleo, que foi separado em fase aquosa e fração orgânica. A fase orgânica foi ressuspensa em fase aquosa, a suspensão foi transferida para funil de separação, extraída com éter dietílico. A fase orgânica obtida pela extração foi secada com sulfato de sódio anidro para remoção da água residual e o solvente foi removido a 30 °C em evaporador rotativo. O biocarvão foi coletado depois da pirólise e sua massa foi determinada. A massa do biogás foi determinada por diferença (Eq. 4).

O armazenamento do bio-óleo até as análises foi feito em frascos de vidro transparentes em uma sala em temperatura de 20 a 25°C (CAI *et al.*, 2019). O carvão foi armazenado em frascos de polietileno à mesma temperatura do bio-óleo.

2.2.2 Cálculo dos rendimentos

O rendimento dos produtos da pirólise e a conversão foram calculadas através das Equações 1-4. Para o cálculo dos rendimentos, foram utilizadas duplicatas de cada tratamento.

$$R_1 = \frac{K_1 - K_2}{\text{massa da biomassa}} \cdot 100 \quad (1)$$

$$R_2 = \frac{E_1 - E_2}{\text{massa da biomassa}} \cdot 100 \quad (2)$$

$$R_3 = \frac{C_1 - C_2}{\text{massa da biomassa}} \cdot 100 \quad (3)$$

$$R_4 = 100 - (R_1 + R_3) \quad (4)$$

em que,

R_1 - rendimento do bio-óleo (%);

R_2 - rendimento da fração orgânica (%);

R_3 - rendimento do biocarvão (%);

R_4 - rendimento dos gases não-condensáveis (%);

K_1 - massa do kitasato com os gases condensados (g);

K_2 - massa do kitasato vazio (g);

E_1 - massa do erlenmeyer com a fração orgânica seca (g);

E_2 - massa do erlenmeyer vazio (g);

C_1 - massa da cerâmica com o biocarvão (g); e,

C_2 - massa da cerâmica vazia (g).

2.3 Caracterização

2.3.1 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica da casca de café foi realizada em um equipamento de termogravimetria (N5062014, PerkinElmet, EUA), com uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$, com temperatura inicial de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e temperatura final de $900 \text{ }^\circ\text{C}$. A vazão de nitrogênio foi de 50 mLmin^{-1} e a massa da amostra foi de cerca de 10 mg (SHAKYA; NÚÑEZ-DELGADO; AGARWAL, 2019).

2.3.2 Caracterização físico-química da casca de café e dos produtos da pirólise

As análises imediatas foram realizadas de acordo com o método ASTM D1762 – 84 (ASTM, 2007). Na determinação das cinzas, a amostra foi queimada em uma mufla (LF2312, Jung, Blumenau Brasil) por 6 horas a 750 ± 10 °C. Para a determinação dos materiais voláteis, as amostras foram mantidas por 6 minutos a 950 °C em uma mufla. Por fim, o carbono fixo foi calculado por diferença. As análises imediatas foram realizadas em duplicata.

Para a determinação da umidade, as amostras foram secas a 105 ± 3 °C até a massa constante.

A análise elementar da casca de café e do biocarvão que consiste na determinação dos teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio foi realizada em um analisador elementar LECO, modelo TruSPec Micro. O tubo de combustão foi mantido a 1150 °C e o tubo de redução a 850 °C. Para esta análise, foi utilizado como padrão a sulfanilamida. A análise elementar foi realizada em duplicata.

O poder calorífico superior (PCS) da fração orgânica do bio-óleo, dos carvões e da biomassa foram determinados em uma bomba calorimétrica (IKA, C 200, Alemanha). Para a biomassa e os carvões, foi usada a metodologia D2015-00 (ASTM, 2000a), com partículas entre 205 e 500 micrômetros. Para a fração orgânica do bio-óleo, a metodologia usada foi a D4808-95 (ASTM, 2000b). A determinação do poder calorífico superior de cada amostra foi realizada em duplicata.

2.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O equipamento utilizado para a análise de espectroscopia na região infravermelho usando o método FTIR foi o Varian 660-IR com acessório de reflectância total atenuada PIKE GladiATR, com cristal de diamante. A transmitância foi avaliada no intervalo de número de onda 200 a 4000 cm^{-1} .

2.3.4 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS)

A composição química da fração orgânica do bio-óleo foi determinada por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (GC-MS) utilizando um equipamento Shimadzu GCMS-QP5050A nas seguintes condições operacionais: coluna capilar Rtx®-5 (30

m x 0,25 mm, 0,25 mm); hélio como gás transportador a 1 mL min⁻¹; volume da amostra 1,0 µL; razão de separação 1:3; temperatura do injetor 290 °C; temperatura do detector 290 °C; temperatura do forno 80 °C por 5 min, aumento de 4° C min⁻¹ até 300 °C e mantido por 65 min; modo de varredura (30,00 a 700,00 m/z); ionização por impacto de elétrons a 70 eV. Antes da análise, os óleos foram submetidos ao seguinte procedimento de derivatização: 3,0 mg de óleo, 100 µL de N,O-bis(trimetilsilil)tri-fluoroacetamida (BSTFA) e 60 µL de piridina anidra foram transferidos para um frasco de reação cônica, a mistura foi mantida em 70 °C por 30 min e então submetida à análise por CG-ES (ISIDOROV *et al.*, 2008). A concentração relativa de cada componente foi calculada como a porcentagem da área do pico correspondente em relação à área total dos picos observados no cromatograma. Os compostos foram identificados por comparação de seus espectros de massa obtidos experimentalmente com dados da biblioteca do equipamento. Apenas compostos cujos espectros de massa apresentaram pelo menos 85% de similaridade com os dados da biblioteca do equipamento foram reportados como identificados.

2.3.5 Análise de difração de raio-X (DRX)

A análise de difração de raio-X (DRX) do biocarvão e da biomassa foi realizada em um equipamento Bruker (modelo D8 Discover), equipado com espelho Goebel e tubo de cobre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) com velocidade de 0,05°C seg⁻¹.

2.3.6 Análise de espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada em um espectrômetro micro-Raman (Renishaw InVia) equipado com uma Nd-YAG Ia ($\lambda = 514 \text{ nm}$) e lentes objetivas a de 50x (Olympus B x 41), e o tempo de aquisição do espectro Raman para cada amostra foi definido como 10 s.

2.4 Balanço de energia

O balanço de energia foi calculado para cada ensaio. Para o balanço de energia foi calculada a recuperação de energia (RE) e a relação de consumo de energia (RCE). Para tal, foi proposta uma equação baseada nas metodologias usadas por Jena e Das (2011) e MEI *et al.* (2016), incluindo a produção da fração orgânica do bio-óleo e biocarvão (JENA; DAS, 2011; MEI *et al.*, 2016). De acordo com as Equações 5 e 6 a RE e RCE foram calculadas. A RE foi

calculada com as massas de biocarvão e bio-óleo obtidas a partir de 25,89 g, onde foi descontado o valor de umidade e cinzas da biomassa, e foi obtida como porcentagem dos produtos em função da energia disponível da biomassa:

$$RE = \frac{(PCS_{FO} m_{FO} + PCS_{BC} m_{BC})}{PCS_{BM} m_{BM}} 100 \quad (5)$$

em que,

RE - energia recuperada no processo de pirólise (%);

PCS_{FO} - poder calorífico da fração orgânica do bio-óleo ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$);

PCS_{BC} - poder calorífico do biocarvão ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$);

PCS_{BM} - poder calorífico da biomassa ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$);

m_{FO} - massa da fração orgânica (kg);

m_{BC} - massa do biocarvão (kg); e,

m_{BM} - massa inicial da biomassa (kg).

A RCE foi calculada a partir da energia total disponível (ETD) obtida a partir da produção de bio-óleo e biocarvão e da energia requerida no processo da pirólise (ERP) (Eq. 6 e 7).

A ERP foi calculada pela soma da energia de vaporização do excesso de umidade da biomassa ao ser coletada com a energia requerida no processo de pirólise (Eq. 8).

$$RCE = \frac{ERP}{ETD} \quad (6)$$

$$ETD = r (PCS_{FO} m_{FO} + PCS_{BC} m_{BC}) \quad (7)$$

$$ERP = U (L_{H_2O} + C_{PH_2O} (100 - 25)) + m_{H_2O} (L_{H_2O} + C_{PH_2O} * (T_p - 25)) + m_{BM} C_{PBM} (T_p - 25) \quad (8)$$

em que,

U - umidade inicial da biomassa coletada a ser evaporada (kg);

L_{H_2O} - calor latente de vaporização da água ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$);

C_{PH_2O} - calor específico da água ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$);

C_{PBM} - calor específico dos sólidos da biomassa ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$);

T_p - temperatura de pirólise ($^{\circ}\text{C}$); e,

r - eficiência de combustão da energia disponível.

O calor latente de vaporização usado foi $2256,9 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ e um valor médio de C_{PH_2O} igual a $4,18 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (DOBLE, 2007). O calor específico da casca de café utilizado foi $1,621 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (RUIZ; GORDILLO; MOHAMAD, 2019). A umidade da casca de café quando coletada foi considerada 70 %, valor que foi utilizado para o cálculo de água a ser evaporada para que a biomassa atingisse a umidade de uso (encontrada pela análise imediata). A eficiência de energia de combustão utilizada foi de 0,6 (JENA; DAS, 2011).

3. RESULTADO E DISCUSSÃO

3.1 Rendimento dos produtos

3.1.1 Efeito das diferentes temperaturas na pirólise da casca de café sem adição de catalisadores

Os produtos obtidos pela pirólise da casca de café sem adição de catalisadores são apresentados na Tabela 2. Foi observado que o bio-óleo, a fração orgânica do bio-óleo e o biogás aumentaram com o aumento da temperatura da pirólise de 350°C para 500°C enquanto que a fração sólida decresceu com esse aumento, como também encontrado por Setter et al (2020a) e Zaichenko et al (2021). Isso aconteceu provavelmente pelo fato de a velocidade do craqueamento das ligações da biomassa aumentar devido a temperatura mais alta, resultando na redução do resíduo de carvão (CAO et al., 2020; WANI et al., 2020). Dessa forma, percebeu-se que a temperatura de 500°C favoreceu a produção de líquido e biogás e a temperatura de 350°C , favoreceu a produção de biocarvão.

Tabela 2 - Rendimentos da pirólise catalítica e não catalítica da casca de café (CC) a 350 e 500°C.

Temperatura	350 °C			500 °C		
	CC*	CC+ MgCl ₂	CC+ ZnCl ₂	CC	CC+ MgCl ₂	CC+ ZnCl ₂
Biocarvão (%)	42,10± 0,62	58,33±2,36	57,50±1,18	33,68±0,36	42,96±1,02	44,73±0,35
Bio-óleo (%)	31,45± 1,89	29,62± 2,53	25,03±1,62	32,73±0,70	39,47±0,81	32,82±0,37
Fração orgânica do bio-óleo (%)	3,21±1,14	3,89±0,80	2,73±0,73	5,05±0,28	3,31±0,07	4,88±1,81
Biogás (%)	26,45±0,45	12,05±0,45	17,47±0,44	33,58±1,07	17,57±0,21	22,45±0,01

*CC: Casca de café.

Fonte: A autora.

3.1.2 Efeito do cloreto de magnésio e do cloreto de zinco como catalisador no rendimento dos produtos da pirólise

Uma comparação dos rendimentos obtidos pelos diferentes catalisadores é apresentada na Figura 1. O rendimento máximo de biocarvão foi encontrado na amostra com MgCl₂ a 350°C (58,33±2,36%) enquanto que a amostra com MgCl₂ a 500°C (42,96±1,02%) apresentou o menor rendimento de biocarvão. Em relação à fração total do bio-óleo obtido, o máximo rendimento foi observado para a amostra de MgCl₂ a 500°C (39,47±0,81%) e o mínimo, para a amostra contendo ZnCl₂ a 350°C (25,03±1,62 %). A fração orgânica do bio-óleo apresentou rendimentos máximo e mínimo de 4,88±1,81% e 2,73±0,73% para, respectivamente, as amostras contendo ZnCl₂ a 500°C e ZnCl₂ a 350°C. Enquanto a fração gasosa máxima foi encontrada para a amostra de ZnCl₂ a 500°C (22,45±0,01%) e mínima, para a amostra contendo MgCl₂ a 350°C (12,05±0,45%). Resultados similares foram obtidos por Cao et al. (2020), que verificaram que o uso de MgCl₂ como catalisador na pirólise de palha de arroz resultou em máximo rendimento de bio-óleo e mínimo rendimento de biocarvão, quando comparado à pirólise realizada utilizando cloretos de alguns metais de transição como catalisadores. Os autores alegaram que, em função de seu caráter iônico, diferentemente dos cátions de metais de transição que apresentam caráter parcialmente covalente, o Mg²⁺ é capaz de se ligar eficientemente a intermediários ativos que se forma durante os processos de pirólise e influenciar as reações de repolimerização, aumentando a produção de bio-óleo em detrimento do biocarvão (CAO et al., 2020). Outros estudos permitiram concluir que o cátion Mg²⁺ é capaz de se coordenar a grupos funcionais contendo oxigênio, como por exemplo oxigênio

glicosídico, enfraquecendo ligações intramoleculares e, conseqüentemente, favorecendo a decomposição de biopolímeros (WANG *et al.*, 2022). Diferentemente, em um estudo sobre a pirólise de espiga de milho, foi observado que o $ZnCl_2$ pode reduzir as reações de fragmentação e descarboxilação, promovendo a formação de biocarvão e água em associação à redução no rendimento de compostos orgânicos condensáveis (BRANCA; DI BLASI; GALGANO, 2010).

3.2 Caracterizações

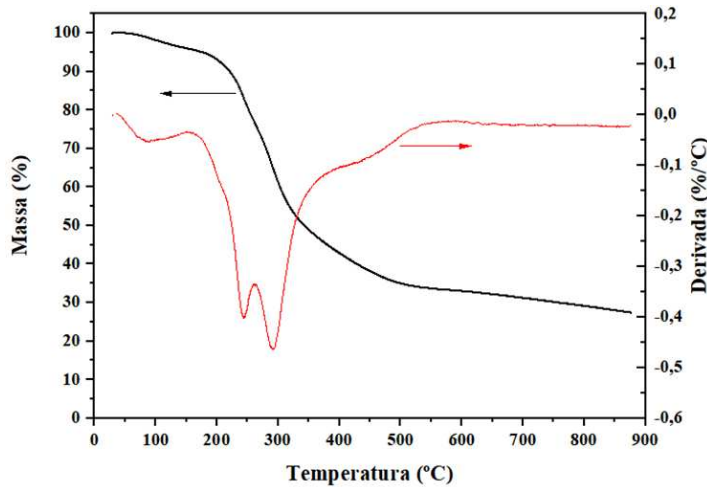
3.2.1 Análise termogravimétrica da casca de café

Na Figura 11 são mostradas as curvas obtidas por meio da análise termogravimétrica da casca de café. Essas curvas são a taxa de perda de massa, conhecida como TGA e a derivada da perda de massa, conhecida como DTG.

A degradação térmica da biomassa passa pelas etapas de desidratação, desvolatilização e carbonização (SETTER *et al.*, 2020a). Na curva da TGA, pode-se observar que a etapa desidratação ocorreu entre as temperaturas de 0 a 150 °C, devido à natureza higroscópica da biomassa, a etapa de desvolatilização ocorreu entre 150 e 450 °C e a carbonização ocorreu a partir de 500 °C.

A DTG permite a interpretação da perda de massa de forma mais detalhada. Sabe-se que as hemiceluloses degradam na faixa de 180~340 °C, a celulose se decompõe entre 230 e 450 °C e a lignina se degrada mais lentamente, começando a sua degradação em temperaturas inferiores a 100°C e a 500 °C tendo 50 % de sua massa degradada (MISHRA; MOHANTY, 2018). A primeira quebra ocorre a uma temperatura inferior a 100 °C, provavelmente devido a evaporação da água livre. A segunda quebra ocorre a 240 °C, provavelmente devido à quebra das hemiceluloses, enquanto que a quebra relativa à celulose ocorre a aproximadamente 300 °C. A partir de 500 °C não ocorre nenhuma quebra expressiva. Logo, as principais reações de decomposição da biomassa ocorrem sob temperaturas relativamente reduzidas e temperaturas superiores a 500 °C não fornecem grandes diferenças em termos de quebras termoquímicas, e em termos de perda de massa.

Figura 11 - Análise termogravimétrica da casca de café.



Fonte: A autora.

3.2.2 Caracterização físico-química da casca de café

Os resultados da análise imediata da casca de café são apresentados na Tabela 1. Os valores de umidade encontrados podem ser considerados aceitáveis para garantir a eficiência do processo termoquímico (DOMÍNGUEZ *et al.*, 2007). Quanto maior o valor dos materiais voláteis, melhor é a conversão da biomassa em gases condensáveis e não condensáveis (TOSCANO MIRANDA *et al.*, 2021; WANI *et al.*, 2020). Por outro lado, a quantidade de carbono fixo indica o potencial de geração de biocarvão a partir da biomassa desvolatilizada. Dessa forma, valores elevados de materiais voláteis ($70,14 \pm 0,40\%$) e reduzidos de carbono fixo ($10,13\%$), como os encontrados, indicam que a biomassa é mais susceptível a degradações térmicas (MENDOZA MARTINEZ *et al.*, 2019). Em contrapartida, a presença de cinzas na biomassa não é desejável já que quando queimadas, elas se tornam resíduos inorgânicos (TOSCANO MIRANDA *et al.*, 2021).

Os resultados da análise elementar da casca de café são mostrados na Tabela 1. O carbono ($48,20 \pm 0,14\%$) e o oxigênio ($30,82 \pm 0,22\%$) foram os elementos mais presentes na casca de café. Baixos valores das relações O/C ($0,64$) e H/C ($0,12$) indicam que as cascas de café são passíveis de serem utilizadas como fonte de energia, pois altos teores de carbono e hidrogênio contribuem para o aumento do poder calorífico (GÓMEZ *et al.*, 2016; MENDOZA MARTINEZ *et al.*, 2019). Baixos níveis de nitrogênio ($2,59 \pm 0,11\%$) favorecem o uso da casca de café como combustível, uma vez que níveis abaixo de 10% contribuem pouco para a produção de NO_x (KHIARI *et al.*, 2019). O valor encontrado de poder calorífico superior está

dentro dos valores aceitáveis para a casca de café segundo Setter *et al.* (2020a).

Tabela 3 - Análise imediata, elementar e poder calorífico da casca de café.

Propriedades	Casca de café
Umidade (%)	6,99 ± 0,35
Compostos Voláteis (%)	70,35 ± 0,40
Cinzas (%)	12,56 ± 0,20
Carbono Fixo (%)	9,75 ± 0,84
PCS (MJ.kg ⁻¹)	17,55 ± 0,21
C (%)	48,20 ± 0,14
H (%)	5,84 ± 0,04
N (%)	2,59 ± 0,11
O (%)	30,82 ± 0,22
H/C (%)	0,12
O/C (%)	0,64

Nota: % (m/m) em base seca.

Fonte: A autora.

3.2.3 Caracterização físico-química dos biocarvões

Os resultados da análise imediata dos carvões produzidos com casca de café foram mostrados na Tabela 4. Para as amostras do carvão produzido sem ativação, os teores de carbono fixo, cinzas e umidade aumentaram com o aumento da temperatura, enquanto o teor de materiais voláteis diminuiu. Em relação ao carvão de casca de café ativado com catalizadores, o teor de cinzas e carbono fixo aumentaram com o aumento da temperatura de 350°C para 500°C, enquanto que os teores de materiais voláteis e o teor de umidade diminuíram, tanto para o carvão ativado com ZnCl₂ quanto com MgCl₂, resultados concordantes com Lin *et al.* (2021) e Setter *et al.* (2020a).

Os índices de termoestabilidade dos biocarvões indicam o potencial do uso dos carvões como fertilizantes. Os cálculos desses índices usam os compostos voláteis (CV) e o carbono fixo (CF) e se encontram na Tabela 5. Quanto maiores esses índices, maior a instabilidade do carvão na presença de calor. Esses valores diminuíram com a temperatura e todos foram menores que o da biomassa pré-pirólise, além de que o carvão enriquecido com ZnCl₂ foi o que apresentou o menor valor de CV/CF e CV/(CF+CV). Isso mostra que os carvões produzidos

possuem maior termoestabilidade para serem usados como fertilizantes que a biomassa sem pirólise (CELY *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2021).

Os resultados da análise elementar da casca de café e dos biocarvões obtidos foram apresentados na Tabela 4. Foi observada a diminuição de grupos oxigenados quando comparada a casca de café e com os carvões produzidos e maior carbonização, uma vez que houve diminuição nas razões O/C e H/C. Além disso, todos os carvões obtiveram valores de PCS superiores ao da biomassa sem pirólise. Isso significa que os carvões produzidos apresentam maior potencial para geração de energia que a casca de café (GÓMEZ *et al.*, 2016; MENDOZA MARTINEZ *et al.*, 2021). Todos os valores de nitrogênio encontrados foram inferiores a 10%, demonstrando uma baixa predisposição para a formação de NO_x em todos os carvões analisados (KHIARI *et al.*, 2019). Os resultados encontrados foram consistentes com os de Yücedağ e Durak (2019) e Setter *et al.* (2020a).

Tabela 4 - Análise elementar, imediata e poder calorífico superior (PCS) carvões produzidos com casca de café da pirólise a 350 e 500°C e da liquefação hidrotermal a 350°C.

Temperatura	350 °C			500 °C		
	Propriedades	Casca de café	Casca de café + MgCl ₂	Casca de café + ZnCl ₂	Casca de café	Casca de café + MgCl ₂
Teor de Umidade (%)	11,33 ±0,06	6,05 ±0,15	5,03 ±0,25	11,86 ±0,10	4,52 ±0,11	3,73 ±0,14
Compostos Voláteis (%)	36,77 ±0,01	35,18 ±0,21	31,62 ±0,08	23,84±0,16	14,85 ±0,05	18,08 ±0,4
Cinzas (%)	23,20 ±0,00	25,04 ±0,22	26,42 ±0,25	30,22 ±0,57	33,42 ±0,06	33,09 ±0,13
Carbono Fixo (%)	29,01 ±0,45	33,67 ±0,27	36,95 ±0,48	34,08 ±0,54	47,53 ±0,55	45,10 ±0,49
PCS (MJ.kg⁻¹)	23,5 ±0,00	18,85 ±0,21	19,75 ±0,07	21,00 ±0,14	19,30 ±0,00	19,20 ±0,14
C (%)	59,90 ± 0,00	50,05 ± 0,21	49,70 ±0,14	58,65 ±0,21	52,35 ± 0,35	52,45 ±0,21
H (%)	4,55 ± 0,01	4,20 ± 0,07	3,57 ±0,04	2,42 ±0,08	2,66 ±0,04	2,03 ±0,11
N (%)	2,22 ±0,09	2,58± 0,12	2,61 ±0,02	2,01± 0,06	2,21 ±0,04	2,43 ±0,09
O (%)	10,14 ± 0,08	19,03 ± 0,16	17,85 ±0,13	6,38±0,24	9,37 ± 0,35	9,95 ±0,41
H/C (%)	0,08	0,08	0,07	0,04	0,05	0,04
O/C (%)	0,17	0,38	0,36	0,11	0,18	0,19

Nota: % (m/m) em base seca.

Fonte: A autora.

Tabela 5 - Índices de termoestabilidade dos carvões produzidos com casca de café com cloreto de magnésio e cloreto de zinco a 350°C e 500°C.

Temperatura	350 °C			500 °C		
	Casca de café	Casca de café+ MgCl ₂	Casca de café+ ZnCl ₂	Casca de café	Casca de café+ MgCl ₂	Casca de café+ ZnCl ₂
Índice						
CV*/CF**	1,27	1,02	0,85	0,70	0,31	0,40
CV/(CF+MV)	0,56	0,50	0,46	0,41	0,24	0,29

*CV: Teor de compostos voláteis; **CF: Teor de carbono fixo

Fonte: A autora.

3.2.4 Poder calorífico superior (PCS) dos bio-óleos

Os resultados do poder calorífico superior (PCS) da fração orgânica do bio-óleo foram mostrados na Tabela 6. Todos os bio-óleos apresentaram um PCS similar, no entanto, maiores que o da biomassa pura. Além disso, o PCS aumentou com o aumento da temperatura de pirólise de 350°C para 500°C para cada ensaio. Ainda, o uso de ZnCl₂ proporcionou um PCS maior que o uso de MgCl₂ a 350°C enquanto que na temperatura de 500°C o uso de MgCl₂ favoreceu mais o aumento do PCS que o uso de ZnCl₂. Ademais, os PCS dos bio-óleos foram maiores que os bio-óleos de outras biomassas lignocelósicas, como a serragem de madeira e a casca de coco estudadas por Varma e seus colaboradores (VARMA *et al.*, 2019).

Tabela 6 - Poder calorífico superior da fração orgânica do bio-óleo da casca de café (C.C.) e catalisados com cloreto de magnésio e cloreto de zinco a 350°C e 500°C.

Temperatura	350 °C			500 °C		
	Casca de café	Casca de café + MgCl ₂	Casca de café + ZnCl ₂	Casca de café	Casca de café + MgCl ₂	Casca de café + ZnCl ₂
Pirólise						
PCS (MJ.kg ⁻¹)	31,25 ±0,07	29,95 ±0,07	31,40 ±0,00	34,80 ±0,00	31,55 ±0,07	31,4 ±0,28

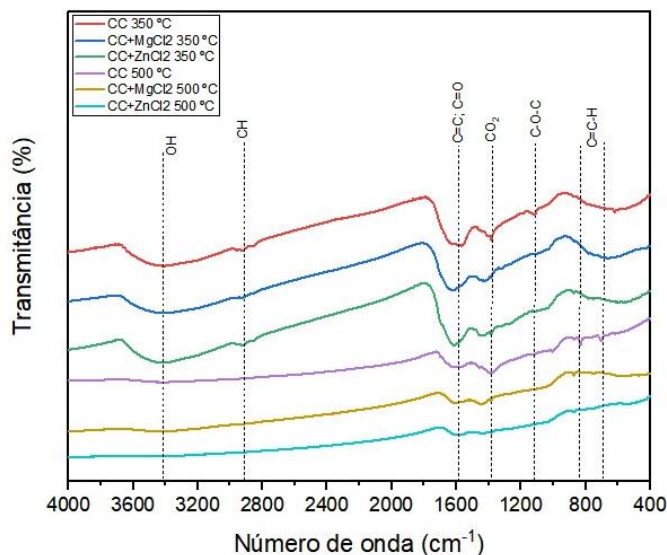
Fonte: A autora.

3.2.5 Análise por Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os resultados das análises por FTIR dos biocarvões são mostrados na Figura 12. Para os materiais carbonizados a 350 °C, observa-se uma banda larga em 3100-3400 cm⁻¹, que corresponde à vibração de alongamento de grupos hidroxila (νOH) de água, ácidos carboxílicos

e álcoois. Também é observada uma banda em $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$, característica da vibração de estiramento de carbonila ($\nu\text{C}=\text{O}$) de ácidos e ésteres. Bandas na região de $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ correspondem à vibração de estiramento de C-O ligado a ácidos, ésteres, álcool e éteres. Essas bandas referentes à grupos oxigenados são consideravelmente diminuídas quando os materiais foram carbonizados à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tais resultados estão em concordância com os resultados de análise elementar. Outras bandas também são observadas em 2920 e 2851 cm^{-1} , atribuídas à vibração de estiramento assimétrico e simétrico ($\nu\text{C-H}$) das ligações $\text{C}_{\text{sp}3}\text{-H}$, enquanto a banda em 1463 cm^{-1} corresponde à vibração de flexão ($\delta\text{C-H}$) (RIBEIRO *et al.*, 2021). Os tipos de absorções e as intensidades das bandas foram muito similares nas três amostras de biocarvão obtidos a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, independentemente do uso e do tipo de catalisador. Estudos anteriores permitiram observar que a presença de grupos oxigenados em biocarvão favorece a remoção por adsorção de poluentes na água e no solo (QIU *et al.*, 2022). You *et al* (2020) verificaram que a presença desses grupos funcionais em biocarvão de madeira foi um dos mecanismos de remoção do inseticida tiametoxam do solo. Isto sugere que os biocarvões obtidos da casca de café obtidos a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ podem apresentar potencial aplicação como adsorventes para tratamento de águas residuárias.

Figura 12 - FTIR dos carvões e da biomassa.



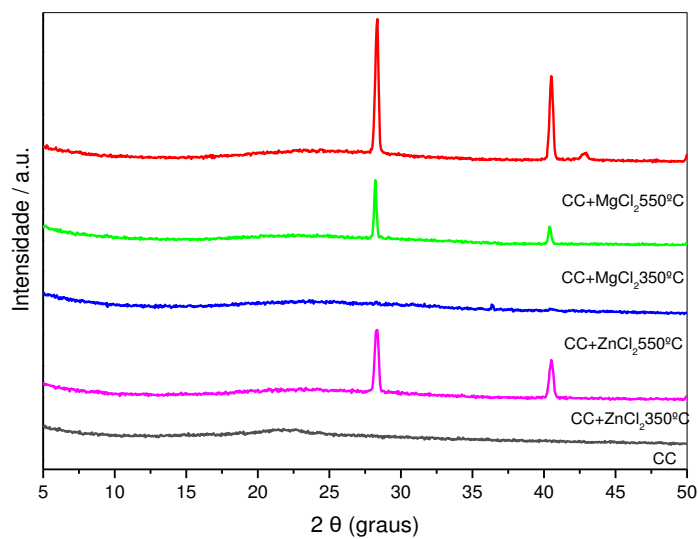
Fonte: A autora.

3.2.6 Análise de difração de raio - x (DR-X)

As análises de difração de raio - x dos biocarvões e da biomassa são mostradas na

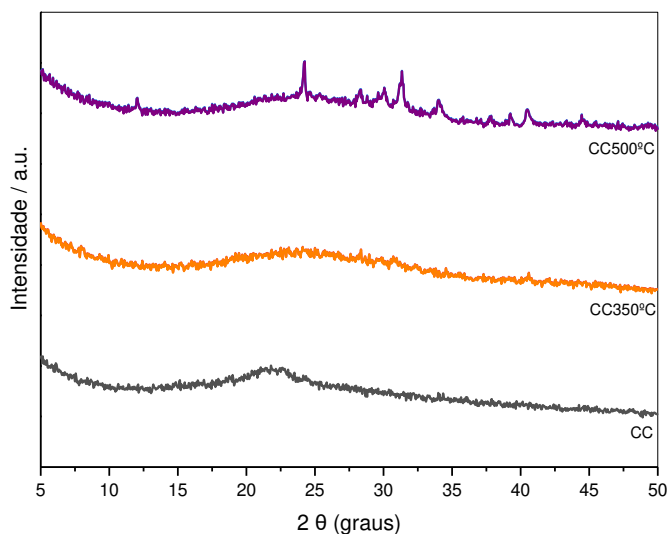
Figuras 13 e 14. Essa análise é realizada para determinar as estruturas cristalinas e amorfas do material. Todos os biocarvões apresentaram um pico de difração largo em $2\theta = 15^\circ\sim 35^\circ$, que pode ser relacionada a presença de carbono amorfo devido a difração da fase carbono (LOPES *et al.*, 2022; PEREIRA LOPES; ASTRUC, 2021). Já os materiais que foram catalisados com cloreto de magnésio ou cloreto de zinco apresentaram picos em 28,3, 40,5, 50,1, 58,6 e 60,4, que podem ser atribuídos ao KCl (BOUHDJER *et al.*, 2013). Assim, a característica cristalina do biocarvão pode ser atribuída a ação do catalisador na biomassa.

Figura 13 - DR-X dos biocarvões com ativação.



Fonte: A autora.

Figura 14 - DR-X dos biocarvões sem ativação.



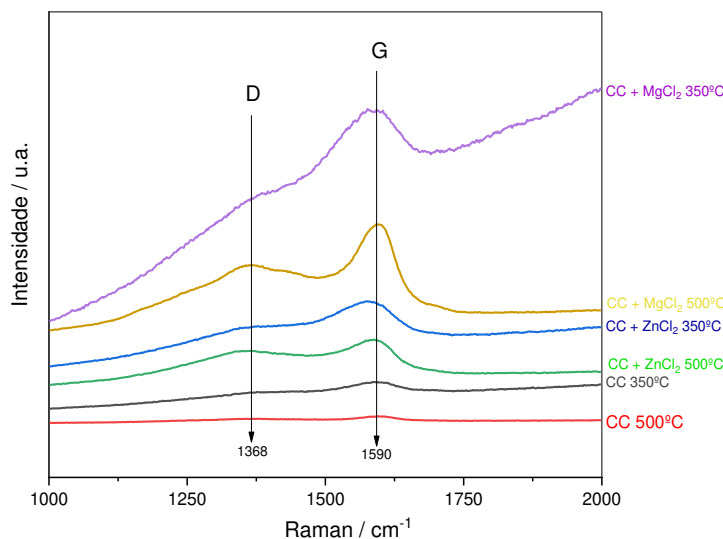
Fonte: A autora.

3.2.7 Análise de espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos biocarvões são mostrados na Figura 15. Essa análise é realizada em complementação a análise do DRX. Eles apresentaram bandas características de materiais carbonáceos, com bandas D e G (THAPLIYAL *et al.*, 2022). A banda D foi identificada em 1368 cm^{-1} devido ao modo vibracional de simetria A_{1g} , que é proibida no grafite. Tal vibração se torna ativa na presença de defeitos nas estruturas planares da amostra analisada, atribuídas ao carbono amorfo. Uma banda G também é observada em 1590 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao alongamento da ligação de átomos de carbono sp^2 , devido à existência de carbono grafítico (LOPES *et al.*, 2022; PEREIRA LOPES; ASTRUC, 2021-).

Na Tabela 7 é apresentada a razão I_D/I_G que indica o nível de desordem da estrutura da amostra analisada. Quanto menor essa desordem, mais ordenada, com menos defeitos e próxima da estrutura do grafite e grafeno são essas estruturas (THAPLIYAL *et al.*, 2022). Dessa forma, os resultados obtidos para a razão I_D/I_G variando de 0,69 a 0,84 indicam que o material possui nível de ordenação superior ao de outros biocarvões encontrados na literatura. Por exemplo, Lopes *et al.* (2022) obtiveram para I_D/I_G de 0,84 para o biocarvão produzido a partir da casca de café. Logo, a casca de café é uma matéria prima promissora para a produção de materiais similares ao grafeno (*graphene-like*).

Figura 15 - Espectroscopia Raman dos biocarvões.



Fonte: A autora.

Tabela 7 - Razão I_D/I_G dos biocarvões.

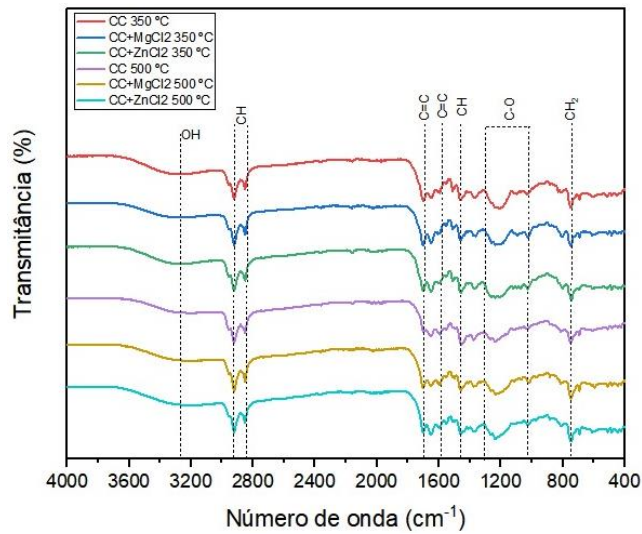
Temperatura	350 °C			500 °C		
	Casca de café	Casca de café + MgCl ₂	Casca de café + ZnCl ₂	Casca de café	Casca de café + MgCl ₂	Casca de café + ZnCl ₂
I_D/I_G	0,777	0,784	0,775	0,765	0,707	0,844

Fonte: A autora.

3.2.8 Caracterização Química dos bio-óleos

As amostras de bio-óleos obtidas pela pirólise da casca de café sob diferentes condições reacionais foram analisadas por espectroscopia no infravermelho e por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas. Os espectros no infravermelho são apresentados na Figura 16, com destaque às principais bandas de absorção observadas. Os espectros obtidos para as diferentes amostras apresentaram grande similaridade quanto aos tipos e intensidades das bandas observadas, o que reflete a semelhança quanto aos tipos de grupos funcionais presentes nas moléculas constituintes dos óleos. Em todos os espectros são observadas bandas na região de 3200–3400 cm^{-1} , que correspondem a vibrações de estiramento da ligação OH de ácidos, álcoois e composto fenólico, bandas na região entre 1600-1700 cm^{-1} , características de estiramento da carbonila ($\nu\text{C=O}$) de éteres, ácidos, aldeídos e cetonas e uma banda larga na região de 1000–1300 cm^{-1} correspondente a vibrações de estiramento de ligação C-O de ácidos, ésteres, álcoois e éteres. Além destas bandas características de funções oxigenadas, são observadas, ainda, bandas de estiramento de duplas ligações ($\nu\text{C=C}$) e de deformação angular (em torno de 1400 cm^{-1} e bandas características de ligações $\text{Csp}^3\text{-H}$ na região de 1600 cm^{-1} e de 900 cm^{-1} , respectivamente. Estas bandas de vibração de ligações C-O e OH são muito menos intensas nos espectros obtidos para os biocarvões, principalmente nas amostras de biocarvões obtidos por pirólise a 500° C na presença dos catalizadores, o que reflete a eficiência do processo de pirólise nestas condições.

Figura 16 - FTIR da fração orgânica do bio-óleo.



Fonte: A autora.

Esta similaridade nos espectros de infravermelho dos bio-óleos é corroborada pelos resultados das análises por CG-EM (Tabela 8 e no Apêndice A), a partir dos quais se observa a presença de compostos hidroxilados e carbonilados (ácidos graxos, álcoois, ésteres e compostos fenólicos) em todos os bio-óleos. Pode se observar que o bio-óleo obtido a 500 °C utilizando $MgCl_2$ como catalisador apresentou a maior porcentagem relativa de compostos oxigenados e a menor porcentagem relativa de compostos nitrogenados do que as demais amostras de bio-óleos. Estes resultados indicam que a pirólise foi mais eficiente quando realizada nestas condições em comparação às demais (RIBEIRO *et al.*, 2021) e estão de acordo com o maior rendimento do bio-óleo e menor do biocarvão obtidos nestas mesmas condições. Isso se deu, provavelmente, pelo aumento das taxas de repolimerização, que influenciam na quantidade do bio-óleo produzido, bem como na sua qualidade e estabilidade (CAO *et al.*, 2020; DI BLASI, 2008).

Tabela 8 - Constituintes Químicos identificados em bio-óleo de casca de café obtido por pirólise em diferentes condições por CG-EM após derivatização por sililação.

Temperatura	500 °C			300 °C		
Compostos (Porcentagens relativas)	Casca de café	Casca de café + $MgCl_2$	Casca de café + $ZnCl_2$	Casca de café	Casca de café + $MgCl_2$	Casca de café + $ZnCl_2$
Hidrocarbonetos	2,53	Nd*	Nd	Nd	nd	Nd
Álcoois	Nd	1,42	2,74	4,14	1,65	2,77

ácidos	26,1	30,58	24,68	17,19	28,68	18,31
Fenólicos	12,98	26,73	22,84	30,22	17,74	24,85
Ésteres	3,17	Nd	0,6	2,14	0,82	1,66
aldeídos e cetonas	Nd	1,93	Nd	Nd	2,63	Nd
éteres	3,37	Nd	Nd	Nd	nd	Nd
aminas	11,79	4,05	5,71	5,86	4,57	6,33
Nitrilas	4,3	0,26	0,62	0,44	1,01	1,32
Amidas	5,91	Nd	Nd	Nd	nd	Nd

*Nd, não detectado.

Fonte: A autora.

3.3 Balanço de energia

Os valores da relação do consumo de energia (RCE) relativos aos produtos líquidos e sólidos do processo de pirólise são apresentados na Tabela 9 para cada tratamento. Essa relação é usada para determinar a eficiência do processo. Em resumo, RCE igual a 1 (um) implica que a energia gerada no processo é igual a energia consumida pelo processo; RCE menor que 1 (um) implica que a energia gerada no processo é maior que a energia consumida durante o processo; e RCE maior que 1 (um) implica que se consome mais energia no processo do que se gera. Ou seja, quanto maior a energia requerida pelo processo termoquímico em relação a energia gerada através do processo, maior o valor de RCE (MINOWA et al., 1995). Os valores de RCE que indicam um balanço de energia positivo foram encontrados para a pirólise da casca de café (0,94), da casca de café com MgCl₂ (0,84) e da casca de café com ZnCl₂ (0,84) a 350°C. Isso significa que todas as pirólises realizadas a 350°C geraram mais energia que a consumida no processo. Além disso, o catalisador também influenciou de forma positiva no balanço energético, permitindo que a geração de energia no processo fosse ainda maior que a consumida quando comparada com a pirólise sem catalisador na mesma temperatura, uma vez que os valores de RCE obtidos foram inferiores ao valor obtido pela pirólise sem catalisador. Já as pirólises que foram realizadas na temperatura de 500°C apresentaram balanços de energia negativos, como 1,20 (Casca de café sem catalisador), 1,14 (Casca de café com MgCl₂) e 1,05 (casca de café com ZnCl₂). Do mesmo modo que explicado anteriormente, nesses casos, a energia consumida pelo processo de pirólise foi maior que a energia gerada durante o mesmo. Os valores de RCE para os tratamentos com catalisadores a essa temperatura foram inferiores ao valor obtido para a pirólise da casca de café a 500°C. Os resultados obtidos são melhores que os obtidos por Rocha et al (2020) e por Jena e Das (2011), que obtiveram balanços negativos

para as pirólises.

Já o valor da energia recuperada (ER) corresponde ao valor da energia da biomassa inicial que foi recuperada no processo termoquímico. Quanto maior o valor da ER, mais energia foi recuperada no processo (MINOWA et al., 1995). Os valores de ER relativos aos produtos líquidos e sólidos do processo de pirólise para todos os tratamentos são apresentados na Tabela 9. Pode-se observar que a casca de café aditivada de $ZnCl_2$ a $350^\circ C$ foi a que apresentou o maior valor de energia recuperada (69,60%). Já a casca de café sem aditivos a $500^\circ C$ foi a que apresentou o menor valor de energia recuperada (50,47%). Os valores de energia recuperada diminuíram com o aumento da temperatura, enquanto que o uso de catalisador aumentou a ER na temperatura de $350^\circ C$ da casca de café sem catalisador de 62,09% para 69,30% ($MgCl_2$) e 69,60% ($ZnCl_2$) na casca de café com catalisadores. Na temperatura de $500^\circ C$ o comportamento se manteve o mesmo, sendo que a ER da pirólise da casca de café sem catalisador foi de 50,47% e da pirólise da casca de café com catalisadores foi de 53,20% (casca de café com $MgCl_2$) e de 57,64% (casca de café com $ZnCl_2$). Os valores são similares aos obtidos por Rocha et al (2020) (66,59%) e maiores que os encontrados por Jena e Das (2011) para pirólise de microalga.

Tabela 9 - Valores de energia recuperada (ER) e da relação do consumo de energia (ECR) do óleo e carvão produzidos pela pirólise da casca de café com cloreto de magnésio e cloreto de zinco a $350^\circ C$ e $500^\circ C$.

Temperatura ($^\circ C$)	Amostra	RCE	ER (%)
350	Casca de café	0,94	62,09
	Casca de café + $MgCl_2$	0,84	69,30
	Casca de café + $ZnCl_2$	0,84	69,60
500	Casca de café	1,20	50,47
	Casca de café + $MgCl_2$	1,14	53,20
	Casca de café + $ZnCl_2$	1,05	57,64

Fonte: A autora.

4. CONCLUSÃO

A casca de café é uma matéria-prima renovável promissora para a produção de combustíveis. Neste trabalho, foi avaliada a eficiência para a geração de energia da pirólise lenta catalítica e não-catalítica da casca de café sob diferentes temperaturas. O bio-óleo obtido

a partir da pirólise de casca de café com MgCl_2 a 500°C apresentou maior porcentagem relativa de compostos oxigenados e a menor porcentagem relativa de compostos nitrogenados do que as demais amostras de bio-óleos. A pouca presença de compostos nitrogenados na composição da fração orgânica de todos os bio-óleos é uma vantagem para o uso dos mesmos como combustível.

O maior poder calorífico superior obtido pela fração orgânica do bio-óleo foi obtido para a pirólise da casca de café sem aporte de catalisadores a 500°C ($34,8 \pm 0,00 \text{ MJ kg}^{-1}$). Já o poder calorífico superior dos produtos sólidos foi maior para as duas temperaturas sem aporte de catalisadores ($23,50 \pm 0,00 \text{ MJ kg}^{-1}$ e $21,00 \pm 0,14 \text{ MJ kg}^{-1}$ para 350 e 500°C , respectivamente). O rendimento do bio-óleo foi maior para a pirólise da casca de café com aporte de MgCl_2 a 500°C ($39,47 \pm 0,81\%$) e do produto sólido para a pirólise casca de café com aporte de MgCl_2 a 350°C ($45,29 \pm 0,60\%$).

Todas as pirólises a temperatura de 350°C apresentaram o balanço energético positivo ($\text{RCE} < 1$), ainda assim, o processo de pirólise catalítica ($\text{RCE} = 0,84$ para a pirólise de casca de café com MgCl_2 e ZnCl_2) gerou mais energia que consumiu em comparação com o processo de pirólise sem aporte de catalisador na mesma temperatura ($\text{RCE} = 0,94$). Dessa forma, com base no balanço energético, no rendimento e na composição do bio-óleo, a pirólise de casca de café com MgCl_2 a 350°C se apresentou como o processo mais eficiente para a geração de energia.

5. REFERÊNCIA

ANTAR, Mohammed *et al.* Biomass for a sustainable bioeconomy: An overview of world biomass production and utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 139, n. April 2020, p. 110691, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110691>.

BENÍTEZ, Raúl. Perdas e desperdícios de alimentos na América Latina e no Caribe. Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura, 2021. Disponível em: <http://www.fao.org/americas/noticias/ver/pt/c/239394/> >. Acesso em: 21 jun. 2021.

BOUHDJER, L. *et al.* Elaboration and characterization of a KCl single crystal doped with nanocrystals of a Sb_2O_3 semiconductor. **Journal of Semiconductors**, [s. l.], v. 34, n. 4, p. 2–6, 2013.

BRANCA, C.; DI BLASI, C.; GALGANO, A. Pyrolysis of corncobs catalyzed by zinc chloride for furfural production. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 49, n. 20, p. 9743–9752, 2010.

CAI, Wenfei *et al.* **Long term storage stability of bio-oil from rice husk fast pyrolysis.** [S. l.: s. n.], 2019.

CAO, Zhenheng *et al.* Catalytic pyrolysis of rice straw: Screening of various metal salts, metal basic oxide, acidic metal oxide and zeolite catalyst on products yield and characterization. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 269, 2020.

CELY, P. *et al.* Agronomic properties of biochars from different manure wastes. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 111, p. 173–182, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2014.11.014>.

CHEN, Jiefeng *et al.* The comparison study of multiple biochar stability assessment methods. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 156, n. January, p. 105070, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105070>.

CONAB. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da Safra Brasileira V. 6 – Safra 2020 – N.1 – Primeiro levantamento. 2020.

DAVID, Geraldo Ferreira *et al.* Fast pyrolysis as a tool for obtaining levoglucosan after pretreatment of biomass with niobium catalysts. **Waste Management**, [s. l.], v. 126, p. 274–282, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.03.016>.

DEL POZO, Cristina *et al.* Converting coffee silverskin to value-added products by a slow pyrolysis-based biorefinery process. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 214, n. November 2020, 2021.

DEMIRBAŞ, Ayhan; ARIN, Gönenç. An overview of biomass pyrolysis. **Energy Sources**, [s. l.], v. 24, n. 5, p. 471–482, 2002.

DI BLASI, Colomba. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**, [s. l.], v. 34, n. 1, p. 47–90, 2008.

DOBLE, Mukesh. **Perry's chemical engineers' handbook.** [S. l.]: McGraw-Hill, New York, USA, 2007.

DOMÍNGUEZ, A. *et al.* Conventional and microwave induced pyrolysis of coffee hulls for the production of a hydrogen rich fuel gas. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 79, n. 1-2 SPEC. ISS., p. 128–135, 2007.

ESQUIVEL, Patricia; JIMÉNEZ, Víctor M. Functional properties of coffee and coffee by-products. **Food Research International**, [s. l.], v. 46, n. 2, p. 488–495, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2011.05.028>.

GEYIKÇI, Feza *et al.* Modelling of lead adsorption from industrial sludge leachate on red mud by using RSM and ANN. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 183, p. 53–59, 2012.

GÓMEZ, Natalia *et al.* Slow pyrolysis of relevant biomasses in the Mediterranean basin. Part 1. Effect of temperature on process performance on a pilot scale. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 120, p. 181–190, 2016.

GONZÁLEZ, Rubén *et al.* Biochar and Energy Production: Valorizing Swine Manure through Coupling Co-Digestion and Pyrolysis. **C — Journal of Carbon Research**, [s. l.], v. 6, n. 2, p. 43, 2020.

ICO – International Coffee Organization (2021). Trade Statistics Tables.. Available: https://www.ico.org/trade_statistics.asp. Accessed Jun 29, 2021.

ISIDOROV, Valery A. *et al.* Gas chromatographic-mass spectrometric investigation of metabolites from the needles and roots of pine seedlings at early stages of pathogenic fungi *Armillaria ostoyae* attack. **Trees - Structure and Function**, [s. l.], v. 22, n. 4, p. 531–542, 2008.

JENA, Umakanta; DAS, K. C. Comparative evaluation of thermochemical liquefaction and pyrolysis for bio-oil production from microalgae. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 25, n. 11, p. 5472–5482, 2011.

KAN, Tao; STREZOV, Vladimir; EVANS, Tim J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 57, p. 1126–1140, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>.

KHIARI, Bisma *et al.* Biomass derived chars for energy applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 108, n. March, p. 253–273, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.057>.

KIM, Soosan *et al.* The valorization of food waste via pyrolysis. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 259, p. 120816, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120816>.

KLAAS, M. *et al.* Optimisation of hydrogen production by steam reforming of chars derived from lumber and agricultural residues. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 40, n. 9, p. 3642–3647, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.086>.

LACHOS-PEREZ, Daniel *et al.* Hydrothermal carbonization and Liquefaction: differences, progress, challenges, and opportunities. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 343, n. September 2021, 2022.

LIN, Yu Ying *et al.* Pyrolysis kinetics of potassium-impregnated rubberwood analyzed by evolutionary computation. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 319, n. September 2020, 2021.

LOPES, Renata Pereira *et al.* Magnetic Biochar-Supported Pd Nanoparticles as a Peroxidase-Like Catalyst. **Waste and Biomass Valorization**, [s. l.], v. 13, n. 8, p. 3629–3637, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12649-022-01740-x>.

MEI, Yuanfei *et al.* Effect of hot vapor filter temperature on mass yield, energy balance, and properties of products of the fast pyrolysis of pine sawdust. **Energy & Fuels**, [s. l.], v. 30, n. 12, p. 10458–10469, 2016.

MENDOZA MARTINEZ, Clara Lisseth *et al.* Characterization of residual biomasses from the

coffee production chain and assessment the potential for energy purposes. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 120, n. November 2018, p. 68–76, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.11.003>.

MENDOZA MARTINEZ, Clara Lisseth *et al.* Evaluation of thermochemical routes for the valorization of solid coffee residues to produce biofuels: A Brazilian case. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 137, n. April 2020, p. 110585, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110585>.

MENDOZA MARTINEZ, Clara Lisseth *et al.* Production and characterization of coffee-pine wood residue briquettes as an alternative fuel for local firing systems in Brazil. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 123, n. January, p. 70–77, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.02.013>.

MINOWA, Tomoaki *et al.* Oil production from algal cells of *Dunaliella tertiolecta* by direct thermochemical liquefaction. **Fuel**, [s. l.], v. 74, n. 12, p. 1735–1738, 1995.

MISHRA, Ranjeet Kumar; MOHANTY, Kaustubha. Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 251, n. October 2017, p. 63–74, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.029>.

MUKHERJEE, Alivia *et al.* Pyrolysis kinetics and activation thermodynamic parameters of exhausted coffee residue and coffee husk using thermogravimetric analysis. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 99, n. 8, p. 1683–1695, 2021.

MUSSATTO, Solange I. *et al.* Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues. **Food and Bioprocess Technology**, [s. l.], v. 4, n. 5, p. 661–672, 2011.

NGUYEN, Thi Thanh Huyen *et al.* Converting biomass of agrowastes and invasive plant into alternative materials for water remediation. **Biomass Conversion and Biorefinery**, [s. l.], 2021.

PEREIRA LOPES, Renata; ASTRUC, Didier. **Biochar as a support for nanocatalysts and other reagents: Recent advances and applications**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2021-. ISSN 00108545.v. 426 Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213585>.

QIU, Muqing *et al.* Biochar for the removal of contaminants from soil and water: a review. **Biochar**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 1–25, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s42773-022-00146-1>.

QUISPE, Isabel; NAVIA, Rodrigo; KAHHAT, Ramzy. Energy potential from rice husk through direct combustion and fast pyrolysis: A review. **Waste Management**, [s. l.], v. 59, p. 200–210, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.001>.

RIBEIRO, Mariany Rhaiany *et al.* Synthesis of value-added materials from the sewage sludge of cosmetics industry effluent treatment plant. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 9, n. 4, 2021.

ROCHA, Dilson Novais *et al.* Improving biofuel production by thermochemical conversion of

defatted *Scenedesmus obliquus* biomass. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 275, 2020.

RUIZ, Santiago Ortiz; GORDILLO, Gerardo; MOHAMAD, A A. Numerical simulation of a simplified, transient, 2D, non-reactive heat transfer model of a lab-scale fixed-bed pyrolysis reactor. **Applied Thermal Engineering**, [s. l.], v. 150, p. 545–551, 2019.

SCHELLEKENS, Judith *et al.* Molecular characterization of biochar from five Brazilian agricultural residues obtained at different charring temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 130, n. January, p. 249–255, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.01.020>.

SETTER, C. *et al.* Slow pyrolysis of coffee husk briquettes: Characterization of the solid and liquid fractions. **Fuel**, [s. l.], v. 261, n. September 2019, 2020.

SHAKYA, Amita; NÚÑEZ-DELGADO, Avelino; AGARWAL, Tripti. Biochar synthesis from sweet lime peel for hexavalent chromium remediation from aqueous solution. **Journal of environmental management**, [s. l.], v. 251, p. 109570, 2019.

SUAREZ, Jose Antonio; BEATON, Pedro Anibal. Physical properties of Cuban coffee husk for use as an energy source. **Energy Sources**, [s. l.], v. 25, n. 10, p. 953–959, 2003.

TANCREDI, Nestor *et al.* Thermal studies of wood impregnated with ZnCl₂. **European Journal of Wood and Wood Products**, [s. l.], v. 75, n. 4, p. 633–638, 2017.

THAPLIYAL, Vibhor *et al.* A concise review of the Raman spectra of carbon allotropes. **Diamond and Related Materials**, [s. l.], v. 127, n. June, p. 109180, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109180>.

TOSCANO MIRANDA, Nahieh *et al.* Sugarcane bagasse pyrolysis: A review of operating conditions and products properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 149, n. June, p. 111394, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111394>.

VARMA, Anil Kumar *et al.* Pyrolysis of wood sawdust: Effects of process parameters on products yield and characterization of products. **Waste Management**, [s. l.], v. 89, p. 224–235, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.04.016>.

VEZENTSEV, A I *et al.* New energy-efficient method for producing nanostructured composite sorbent based on plant bypass (coffee husks) and montmorillonite clay from province of Lam Dong. **International Journal of Pharmacy and Technology**, [s. l.], v. 8, n. 2, p. 14236–14243, 2016.

WANG, Yi *et al.* Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass for bio-oil production: A review. **Chemosphere**, [s. l.], v. 297, n. March, 2022.

WANG, Wei *et al.* Review on the catalytic effects of alkali and alkaline earth metals (AAEMs) including sodium, potassium, calcium and magnesium on the pyrolysis of lignocellulosic biomass and on the co-pyrolysis of coal with biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 163, n. February, p. 105479, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105479>.

WANI, Insha *et al.* Effect of pH, volatile content, and pyrolysis conditions on surface area and O/C and H/C ratios of biochar: towards understanding performance of biochar using simplified approach. **Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste**, [s. l.], v. 24, n. 4, p. 4020048, 2020.

YOU, Xiangwei *et al.* Biochar reduced Chinese chive (*Allium tuberosum*) uptake and dissipation of thiamethoxam in an agricultural soil. **Journal of hazardous materials**, [s. l.], v. 390, p. 121749, 2020.

YÜCEDAĞ, Eren; DURAK, Halil. Bio-oil and bio-char from lactuca scariola: significance of catalyst and temperature for assessing yield and quality of pyrolysis. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, [s. l.], v. 0, n. 0, p. 1–14, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1645765>.

ZAICHENKO, V. M. *et al.* Pyrolysis of Coffee Husks and Parchment. **Solid Fuel Chemistry**, [s. l.], v. 55, n. 1, p. 62–67, 2021.

CAPÍTULO 3 - AVALIAÇÃO COMPARATIVA DE LIQUEFAÇÃO HIDROTHERMAL E PIRÓLISE LENTA PARA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DE BORRA DE CAFÉ.

Resumo: O café é uma bebida muito consumida mundialmente, gerando uma grande quantidade de resíduos, como a borra de café. Esse resíduo pode ser usado para diversos fins, como fertilizante, além de geração de energia. No presente trabalho foram avaliados os processos termoquímicos de liquefação hidrotermal e pirólise para a geração de energia a partir dessa biomassa. Na análise da composição dos bio-óleos e dos biocarvões observou-se presença de compostos nitrogenados em porcentagens inferiores a 10%, o que indica uma grande vantagem no uso como combustível. Além da grande presença de ácido hexadecanóico, muito usado na indústria cosmética. A composição da fração orgânica do bio-óleo da pirólise a 350°C, da pirólise a 500°C e da liquefação hidrotermal a 350°C da borra de café foi similar. O rendimento do produto sólido foi maior para a pirólise a 350 °C (38,33%) enquanto o do bio-óleo foi maior para a pirólise a 500 °C (45,29%). Na liquefação hidrotermal observou-se um maior poder calorífico superior da fração orgânica do bio-óleo (37,30 MJ kg⁻¹) e uma menor relação de consumo de energia (0,39) em relação aos outros ensaios, significando que esse processo gerou mais energia que consumiu quando comparado com o processo de pirólise. Logo, a liquefação hidrotermal se apresentou como o processo mais eficiente para a geração de energia.

Palavras-chave: Energia, biomassa, bio-óleo, *Coffea Arabica*.

CHAPTER 3 - COMPARATIVE EVALUATION OF HYDROTHERMAL LIQUEFACTION AND SLOW PYROLYSIS FOR BIO-OIL PRODUCTION FROM SPENT COFFEE GROUNDS.

Abstract: Coffee is a widely consumed beverage worldwide, generating a large amount of waste, such as spent coffee grounds. This residue can be used for various purposes, such as fertilizer and power generation. The present work evaluated the thermochemical processes of hydrothermal liquefaction and pyrolysis for energy generation from this biomass. In the analysis of the composition of bio-oils and biochars, the presence of nitrogen compounds was observed in percentages lower than 10%, which indicates a significant advantage in the use as fuel—in addition to the substantial presence of hexadecanoic acid, widely used in the cosmetic industry. The composition of the organic fraction of the bio-oil of the three assays was similar. The solid product yield was higher for pyrolysis at 350 °C (38.33%), while that of bio-oil was higher for pyrolysis at 500 °C (45.29%). In hydrothermal liquefaction it was observed a higher high heating value of the organic fraction of the bio-oil (37.30 MJ kg⁻¹) and a lower energy consumption ratio (0.39) that means it generated more energy than consumed when compared to the pyrolysis process. Therefore, hydrothermal liquefaction was the most efficient process for power generation.

Keywords: Energy, biomass

1. INTRODUÇÃO

O café é uma das bebidas mais consumidas mundialmente, produzindo uma grande quantidade de resíduos que podem ser aproveitados para geração de energia. Em 2020, cerca de 20,3 milhões de sacas de café foram consumidas no Brasil (ABIC, 2020). Estima-se que mais de 6 milhões de toneladas de resíduos de café sejam geradas no mundo anualmente, e o principal deles é a borra de café (GETACHEW; CHUN, 2017). Esse resíduo pode ter vários usos, como fertilizantes, suplementos nutricionais, produção de bioetanol, dentre outros, mas a geração de bio-óleo por meio de processos termoquímicos vem sendo explorada devido a grande quantidade de lipídios presente na sua constituição (MATRAPAZI; ZABANIOTOU, 2020; MCNUTT; HE, 2019). Essa geração de bio-óleo pode ocorrer por meio da pirólise e da liquefação hidrotermal, dentre outras tecnologias (MENDOZA MARTINEZ *et al.*, 2021a).

A pirólise é a decomposição térmica na ausência de oxigênio, produzindo frações sólidas, gasosas e líquidas. A pirólise lenta ocorre entre 450 e 600 °C, a uma baixa taxa de aquecimento e tempo de residência de 5 a 60 minutos. Além disso, a umidade da biomassa influencia no rendimento dos produtos gerados (DEMIRBAŞ; ARIN, 2002; ROCHA *et al.*, 2020). Uma das biomassas que tem sido usadas na pirólise termoquímico é a borra de café, cujo uso tem sido amplamente estudado para geração de energia (MENDOZA MARTINEZ *et al.*, 2021). Apesar de atualmente muito estudada, há muito o que se avançar no entendimento e melhorias no processo de pirólise, uma vez que o balanço energético com essa biomassa pode ser negativo, devido a necessidade de secagem da borra de café, gerando um consumo adicional de energia (MATRAPAZI; ZABANIOTOU, 2020).

A liquefação hidrotermal ocorre entre as temperaturas de 250 e 375 °C, sob atmosfera saturada e pressões acima de 5 MPa. Essas condições possibilitam a ocorrência de várias reações que alteram as propriedades físicas e químicas da água. Os produtos gerados também são sólidos, líquidos e gasosos (LACHOS-PEREZ *et al.*, 2022).

De maneira sucinta, as principais diferenças entre os dois processos são as seguintes: a liquefação hidrotermal ocorre em temperaturas mais baixas e altas pressões (5~20 MPa); a liquefação hidrotermal pode converter biomassa com umidade superior a 60% sem a necessidade de secagem, diferente da pirólise; pirólise lenta gera mais biocarvão que bio-óleo, enquanto que na liquefação hidrotermal há maior produção de bio-óleo (JENA; DAS, 2011; MENDOZA MARTINEZ *et al.*, 2021).

Alguns estudos foram encontrados sobre a conversão termoquímica da borra de café em energia (KIM; OH, 2021; MATRAPAZI; ZABANIOTOU, 2020; MUSSATTO et al., 2011) e outros relatam o uso da liquefação da borra de café, todavia, nenhum compara esses dois processos para geração de energia com essa biomassa (KIM; OH, 2021; YANG et al., 2016).

Dessa forma, o objetivo desse estudo foi comparar os processos de pirólise lenta e liquefação hidrotermal da borra de café na recuperação de recursos (bio-óleo, biocarvão e biogás).

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Coleta e preparo da biomassa

As amostras de borra de café foram obtidas após o uso do pó de café (*Coffea arabica*) advinda de uma fazenda localizada em Manhumirim, Minas Gerais. Em seguida, a borra de café foi seca a 105 °C (YANG et al., 2016) no Laboratório de Biocombustíveis da Universidade Federal de Viçosa. Logo depois, a borra de café seca foi armazenada em sacos de polietileno hermeticamente fechados (MUKHERJEE et al., 2021) até o uso na pirólise. As amostras utilizadas no processo de liquefação hidrotermal não passaram pela secagem.

2.2 Procedimentos experimentais

2.2.1 Pirólise

A pirólise lenta da borra de café foi realizada em um reator de aço inoxidável com altura de 60 cm e diâmetro interno de 6,5 cm. O reator foi colocado em um forno mufla (LF2312, Jung, Brasil) e a temperatura foi controlada por um termopar colocado dentro do reator. A pirólise foi realizada nas temperaturas de 350 °C e 500 °C com taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹, vazão de nitrogênio para garantir a atmosfera inerte de 10 L h⁻¹, e tempo de residência de 1 hora após atingir a temperatura desejada (SETTER et al., 2020a). Os gases foram condensados em um kitassato para a obtenção da fração líquida do bio-óleo, que foi dividida em fração orgânica e fração aquosa. A fase orgânica desse bio-óleo foi ressuspensa em fase aquosa, a suspensão foi transferida para funil de separação, extraída com éter dietílico. A fase

orgânica obtida pela extração foi secada com sulfato de sódio anidro para remoção da água residual e o solvente foi removido a 30 °C em evaporador rotativo.

2.2.2 Liquefação hidrotermal

A liquefação hidrotermal da borra de café foi realizada em um reator tubular de aço inoxidável com 80 mL de volume. Uma amostra de 55 g de borra de café com 6% de sólidos secos foi adicionada no reator. Esse foi colocado em um forno mufla (LF2312, Jung, Brasil) a uma temperatura de 350 °C e tempo de residência de 1 hora (MARX et al., 2020). O reator foi então resfriado durante a noite a pressão igual a da atmosfera.

Quando o reator foi aberto, a mistura contendo fase sólida e fase líquida foi cuidadosamente recolhida e filtrada. O líquido obtido é chamado de filtrado e foi armazenado em um frasco de Erlenmeyer. Em seguida, a fração sólida foi lavada com 30 mL de água destilada e separada por filtração a vácuo em papel de filtro previamente pesado. O sólido foi deixado no papel de filtro e lavado várias vezes com éter dietílico para se recuperar completamente a fase orgânica do bio-óleo. A suspensão resultante foi filtrada com o mesmo papel de filtro. O resíduo sólido e o papel de filtro foram secos em estufa durante a noite a 105 °C e pesados para determinar a massa do produto sólido. A fase orgânica obtida pela extração foi secada com sulfato de sódio anidro para remoção da água residual e o solvente foi removido a 30 °C em evaporador rotativo (YANG et al., 2016).

Os biocarvões foram armazenados em frascos de polietileno em uma sala em temperatura de 20 a 25 °C até as análises. Da mesma forma, os bio-óleos obtidos pelos processos de pirólise e liquefação hidrotermal foram armazenados em frascos de vidro na mesma faixa de temperatura (CAI et al., 2019).

2.2.3 Cálculo dos rendimentos

2.2.3.1 Cálculo dos rendimentos da pirólise

O rendimento e a conversão dos produtos da pirólise foram calculados usando as equações 1 a 4:

$$P_1 = \frac{K_1 - K_2}{\text{massa da biomassa seca}} 100 \quad (1)$$

$$P_2 = \frac{E_1 - E_2}{\text{massa da biomassa seca}} \cdot 100 \quad (2)$$

$$P_3 = \frac{C_1 - C_2}{\text{massa da biomassa seca}} \cdot 100 \quad (3)$$

$$P_4 = 100 - (P_1 + P_3) \quad (4)$$

em que,

P_1 - rendimento do bio-óleo, (%);

P_2 - rendimento da fração orgânica, (%);

P_3 - rendimento do biocarvão, (%);

P_4 - rendimento dos gases não-condensáveis, (%);

K_1 - massa do frasco de Kitassato com os gases condensáveis (g);

K_2 - massa do frasco de Kitassato vazio (g);

E_1 - massa do frasco de Erlenmeyer com a fração orgânica seca (g);

E_2 - massa do frasco de Erlenmeyer vazio (g);

C_1 - massa do cadinho com o biocarvão (g); e,

C_2 - massa da cerâmica vazia (g).

2.2.3.1 Cálculo do rendimento dos produtos da liquefação hidrotermal

O rendimento e a conversão dos produtos de liquefação hidrotermal foram calculados usando as seguintes equações 5 a 8:

$$H_1 = \frac{K_1 - K_2}{\text{massa da biomassa seca}} \cdot 100 \quad (5)$$

$$H_2 = \frac{E_1 - E_2}{\text{massa da biomassa seca}} \cdot 100 \quad (6)$$

$$H_3 = \frac{C_1 - C_2}{\text{massa da biomassa seca}} \cdot 100 \quad (7)$$

$$H_4 = 100 - (H_1 + H_3) \quad (8)$$

em que,

H_1 - rendimento do bio-óleo (%);

H_2 - rendimento da fração orgânica (%);

H_3 - rendimento do biocarvão (%);

H_4 - rendimento dos gases não-condensáveis (%);

K_1 - massa do frasco de Erlenmeyer com o filtrado (g);

K_2 - massa do frasco de Erlenmeyer vazio (g);

E_1 - massa do frasco de Erlenmeyer com a fração orgânica seca (g);

E_2 - massa do frasco de Erlenmeyer vazio (g);

C_1 - massa da cerâmica com o biocarvão (g); e,

C_2 - massa da cerâmica vazia (g).

2.3 Caracterizações

2.3.1 Caracterização físico-química da borra de café e dos produtos dos processos termoquímicos

A análise termogravimétrica da borra de café foi realizada em um equipamento de termogravimetria (N5062014, PerkinElmet, EUA), com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, com temperatura inicial de $30\text{ }^\circ\text{C}$ e temperatura final de $900\text{ }^\circ\text{C}$. A vazão de nitrogênio foi de 50 mL min^{-1} e a massa da amostra foi de cerca de 10 mg (SHAKYA; NÚÑEZ-DELGADO; AGARWAL, 2019).

A análise imediata da borra de café e dos biocarvões foi executada de acordo com o método ASTM D1762 – 84 (ASTM, 2007). Para a determinação da umidade, as amostras foram secas a $105 \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$ até se atingir massa constante. Na determinação das cinzas, as amostras foram queimadas em uma mufla por 6 horas a $750 \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$. Já para a determinação dos materiais voláteis, as amostras foram queimadas por 6 minutos a $950\text{ }^\circ\text{C}$ em uma mufla.

A análise elementar da borra de café e dos biocarvões consistiu na determinação dos teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio e foi realizada em um analisador elementar LECO, modelo TruSpec Micro. O tubo de combustão foi mantido a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ e o tubo de redução a $850\text{ }^\circ\text{C}$. Para esta análise, foi utilizado como padrão a sulfanilamida.

O poder calorífico superior (PCS) da fração orgânica do bio-óleo, dos biocarvões, e da biomassa foi determinado com o uso de uma bomba calorimétrica (IKA, C 200, Alemanha). Para a biomassa e os carvões, foi usado a método D2015-00 (ASTM, 2000a), com partículas entre 205 e 500 micrômetros. Já para a fração orgânica do bio-óleo, o método usado foi o D4808-95 (ASTM, 2000b). A análise imediata, a análise elementar e a análise de poder calorífico superior foram realizadas em duplicatas.

2.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para a análise de espectroscopia dos biocarvões e fração orgânica dos bio-óleos, utilizou-se o método FTIR, em um equipamento Varian 660-IR com acessório de reflectância total atenuada PIKE GladiATR, com cristal de diamante. A transmitância foi avaliada no intervalo de número de onda 200 a 4000 cm^{-1} .

2.3.3 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS)

A composição química da fração orgânica do bio-óleo foi determinada por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (GC-MS) utilizando um equipamento Shimadzu GCMS-QP5050A nas seguintes condições operacionais: coluna capilar Rtx®-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 mm); hélio como gás transportador a 1 mL min^{-1} ; volume da amostra 1,0 μL ; razão de separação 1:3; temperatura do injetor 290 °C; temperatura do detector 290 °C; temperatura do forno 80 °C por 5 min, aumento de 4° C min^{-1} até 300 °C e mantido por 65 min; modo de varredura (30,00 a 700,00 m/z); ionização por impacto de elétrons a 70 eV. Antes da análise, os óleos foram submetidos ao seguinte procedimento de derivatização: 3,0 mg de óleo, 100 μL de N,O-bis(trimetilsilil)tri-fluoroacetamida (BSTFA) e 60 μL de piridina anidra foram transferidos para um frasco de reação cônica, a mistura foi mantida em 70 °C por 30 min e então submetida à análise por CG-ES (ISIDOROV *et al.*, 2008). A concentração relativa de cada componente foi calculada como a porcentagem da área do pico correspondente em relação à área total dos picos observados no cromatograma. Os compostos foram identificados por comparação de seus espectros de massa obtidos experimentalmente com dados da biblioteca do equipamento. Apenas compostos cujos espectros de massa apresentaram pelo menos 85% de similaridade com os dados da biblioteca do equipamento foram reportados como identificados.

2.3.4 Análise de difração de raio-X (DRX)

A análise de difração de raio-X (DRX) dos biocarvões e da biomassa foi realizada em um equipamento Bruker (modelo D8 Discover), equipado com espelho Goebel e tubo de cobre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) com velocidade de 0,05°C seg^{-1} .

2.3.5 Análise de espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada em um espectrômetro micro-Raman (Renishaw InVia) equipado com uma Nd-YAG la ($\lambda = 514$ nm) e lentes objetivas a de 50x (Olympus B × 41), e o tempo de aquisição do espectro Raman para cada amostra foi definido como 10 s.

2.4 Balanço de energia

Para o balanço de energia foi calculada a recuperação de energia (RE) e a relação de consumo de energia (RCE). Para tal, foi proposta uma equação baseada nas metodologias usadas por Jena e Das (2011) e MEI *et al.* (2016), incluindo a produção da fração orgânica do bio-óleo e biocarvões. (JENA; DAS, 2011; MEI *et al.*, 2016). De acordo com as Equações 9 e 10 a RE e RCE foram calculadas. A RE foi calculada com as massas de biocarvão e bio-óleo obtidas a partir de 25,89 g, onde foi descontado o valor de umidade e cinzas da biomassa, e foi obtida como porcentagem dos produtos em função da energia disponível da biomassa:

$$RE = \frac{(PCS_{FO} m_{FO} + PCS_{BC} m_{BC})}{PCS_{BM} m_{BM}} 100 \quad (9)$$

em que,

RE - energia recuperada no processo de pirólise ou da liquefação hidrotermal (%);

PCS_{FO} - poder calorífico da fração orgânica do bio-óleo ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$);

PCS_{BC} - poder calorífico do biocarvão ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$);

PCS_{BM} - poder calorífico da biomassa ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$);

m_{FO} - massa da fração orgânica (kg);

m_{BC} - massa do biocarvão (kg); e,

m_{BM} - massa inicial da biomassa (kg).

A RCE foi calculada a partir da energia total disponível (ETD) obtida a partir da produção de bio-óleo e biocarvão e da energia requerida no processo da pirólise (ERP) (Eq. 10 e 11).

A ERP para a pirólise (ERP_p) foi calculada pela soma da energia de vaporização do excesso de umidade da biomassa ao ser coletada com a energia requerida no processo de pirólise

(Eq. 12) enquanto que a ERP para a liquefação hidrotermal (ERP_L) foi calculada somente pela energia requerida no processo (Eq. 13).

$$RCE = \frac{ERP_P \text{ ou } ERP_L}{ETD} \quad (10)$$

$$ETD = r (PCS_{FO} m_{FO} + PCS_{BC} m_{BC}) \quad (11)$$

$$ERP_P = U (L_{H_2O} + C_{PH_2O} (100 - 25)) + m_{H_2O} (L_{H_2O} + C_{PH_2O} * (T_p - 25)) + m_{BM} C_{PBM} (T_p - 25) \quad (12)$$

$$ERP_L = m_{H_2O} (L_{H_2O} + C_{PH_2O} * (T_l - 25)) + m_{BM} C_{PBM} (T_l - 25) \quad (13)$$

em que,

U - umidade inicial da biomassa coletada a ser evaporada (kg);

L_{H_2O} - calor latente de vaporização da água ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$);

C_{PH_2O} - calor específico da água ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$);

C_{PBM} - calor específico dos sólidos da biomassa ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$);

T_p - temperatura de pirólise ($^{\circ}\text{C}$);

T_l - temperatura de liquefação hidrotermal ($^{\circ}\text{C}$); e,

r - eficiência de combustão da energia disponível.

O calor latente de vaporização usado foi $2256,9 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ e um valor médio de C_{PH_2O} igual a $4,18 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (DOBLE, 2007). O calor específico da borra de café utilizado foi $2,5 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ para a borra de café (AFOLABI; SOHAIL; CHENG, 2020). A umidade da borra de café quando coletada foi considerada 70 % b.u. para a pirólise e de 94% b.u. para liquefação hidrotermal, valor que foi utilizado para o cálculo de água a ser evaporada para que a biomassa atingisse a umidade de uso (encontrada pela análise imediata). A eficiência de energia de combustão utilizada foi de 0,6 (JENA; DAS, 2011).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Rendimento dos produtos

Os valores de rendimento dos produtos obtidos de cada tratamento encontram-se na Tabela 10. Os principais produtos obtidos na pirólise e liquefação hidrotermal foram biocarvão,

biogás e bio-óleo. O bio-óleo divide-se em fase aquosa e fase orgânica. No caso da liquefação hidrotermal, o bio-óleo foi constituído somente de fase orgânica. Assim, a fase orgânica da pirólise da borra de café a 350 °C, a pirólise a 500 °C e a liquefação hidrotermal da borra de café a 350 °C, corresponderam, respectivamente, 31,31 %, 35,13 % e 100 % da fração líquida.

Tabela 10 - Rendimentos da pirólise da borra de café a 350 e 500°C e da liquefação hidrotermal (LHT) da borra de café a 350°C.

Temperatura	350 °C		500 °C
	Pirólise	LHT	Pirólise
Biocarvão (%)	38,33±1,33	36,32±0,00	23,33±0,96
Bio-óleo (%)	29,10±1,72	9,49±0,47	45,29±1,50
Fração orgânica do bio-óleo (%)	9,11±1,24	9,49±0,47	15,91±1,99
Biogás (%)	32,57±1,07	4,96±0,96	31,38±1,27

Fonte: A autora.

Para o processo de pirólise, com o aumento da temperatura, houve o aumento da geração de bio-óleo, enquanto que a geração de biocarvão diminuiu. Esse fato é condizente com a literatura e com o balanço de massa, uma vez que o rendimento dos produtos gasosos foram similares para ambas as temperaturas (MATRAPAZI; ZABANIOTOU, 2020).

Já quando se comparou os dois processos, pirólise e liquefação hidrotermal à temperatura de 350 °C, observou-se que a principal diferença foi na geração da fração líquida. Na pirólise houve formação de fase aquosa, enquanto que na liquefação hidrotermal, a fração líquida foi constituída somente de fração orgânica. Isso pode ter acontecido pela proporção água:biomassa ter sido inferior à necessária para a geração de produtos aquosos. O processo de pirólise obteve um maior rendimento de fração sólida (38,33±1,33%) e gasosa (32,57±1,07%), enquanto que fração orgânica obteve o maior rendimento para a liquefação hidrotermal (9,49±0,47%), provavelmente devido a reações de hidrogenação, que decorrem da presença de íons de OH⁻ e H⁺ (JENA; DAS, 2011).

Dessa forma, os maiores rendimentos obtidos para a fração líquida do bio-óleo foram o da pirólise da borra de café a 500 °C (45,29±1,50%); para a fração orgânica do bio-óleo foi o da pirólise da borra de café a 500°C (15,91±1,99%); para o biocarvão obtido pela pirólise a 350°C (38,33±1,33%), e para o produto gasoso foi o da pirólise da borra de café a 350 °C (32,57±1,07%). Jena e Das (2011) observaram uma maior geração de fração orgânica do bio-

óleo na liquefação hidrotermal, provavelmente devido à biomassa utilizada, microalga, que apresenta uma maior quantidade de lipídios. Em relação à pirólise, os resultados foram compatíveis com a literatura, considerando bio-óleo a fração líquida como um todo (MATRAPAZI; ZABANIOTOU, 2020).

3.2 Caracterizações

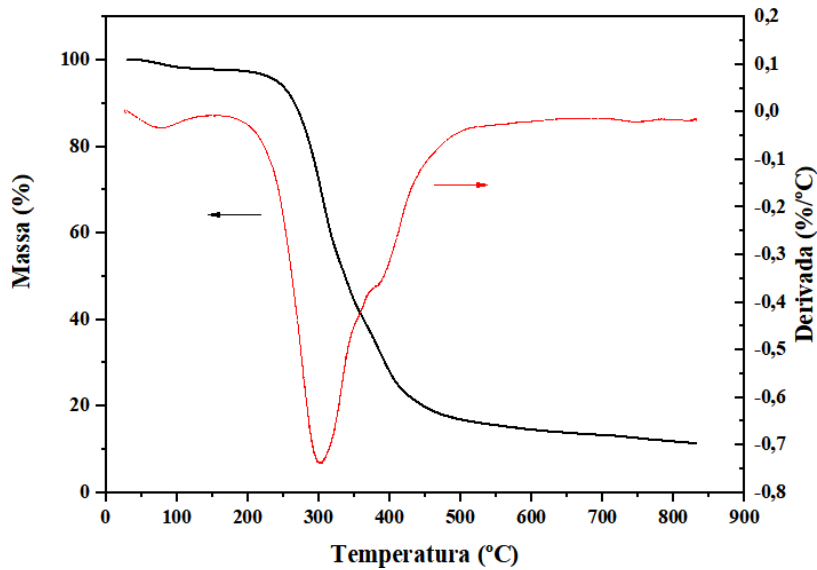
3.2.1 Análise termogravimétrica da borra de café

Os resultados da análise termogravimétrica da borra de café são apresentados na Figura 17. A taxa de perda de massa é a curva conhecida como TGA e a curva da derivada da perda de massa é conhecida como DTG.

A perda de massa até 200 °C pode ser relacionada a evaporação da água e gás carbônico. Entre as temperaturas de 200 °C e 500 °C ocorre a perda de massa mais significativa, onde a decomposição da matéria orgânica começa a se transformar em materiais voláteis (LI; STREZOV; KAN, 2014). O pico presente na DTG por volta da temperatura de 300 °C é provavelmente devido a decomposição das hemiceluloses (200 °C~350 °C). A decomposição da celulose ocorre entre 260 e 430 °C e da lignina, entre 200 e 550 °C (MUSSATTO *et al.*, 2011). O pico observado na DTG por volta da temperatura de 400 °C está provavelmente relacionado a decomposição da estrutura celulósica da biomassa e contribui significativamente para a massa final do biocarvão (PRIMAZ *et al.*, 2018).

Portanto, as principais reações de decomposição da biomassa ocorrem em temperaturas relativamente baixas, não havendo grande diferença entre decomposição termoquímica e perda de massa em temperaturas acima de 500 °C.

Figura 17 - Análise termogravimétrica da borra de café.



Fonte: A autora.

3.2.2 Caracterização físico-química da borra de café

Os resultados das análises imediatas da borra de café se encontram na Tabela 11. O teor de umidade de 6,32 0,12 % favorece o processo de pirólise, segundo Dominguèz *et al.* (2007). As elevadas taxas de materiais voláteis e baixos valores de carbono fixo indicam que as degradações térmicas são favorecidas e o tempo de residência necessário para a reação é reduzido. Além disso, o baixo teor de carbono fixo encontrado indica que o potencial de geração de carvão pelo processo termoquímico é baixo (MENDOZA MARTINEZ *et al.*, 2021a). O alto valor de materiais voláteis implica num maior rendimento de bio-óleo e gases (MA *et al.*, 2020). Os baixos valores de cinzas indicam baixa produção de água e a geração de um bio-óleo de melhor qualidade (QIN *et al.*, 2021). Dessa forma, a borra de café é uma biomassa que apresenta grande potencial de geração de bio-óleo.

Os resultados da análise elementar da borra de café também são mostrados na Tabela 11. Os maiores valores encontrados foram os de carbono (54,200,00 %) e oxigênio (35,300,20 %) e os valores mais baixos foram os de nitrogênio (1,940,11 %) e hidrogênio (7,71 0,08 %). Os baixos valores de nitrogênio demonstram o não favorecimento de produção de NO_x como resultado do processo termoquímico, onde valores inferiores a 10 % pouco contribuem para a poluição atmosférica (KHIARI *et al.*, 2019). Os baixos valores de O/C e H/C indicam o favorecimento do uso da borra de café como recurso energético, uma vez que altos valores de carbono e hidrogênio contribuem para o aumento no valor do poder calorífico superior

(GÓMEZ *et al.*, 2016; MENDOZA MARTINEZ *et al.*, 2019). O valor encontrado de poder calorífico superior está dentro dos valores encontrados na literatura por Mendoza et al. (2021b) que variaram entre 21,8 e 24,3 MJ·kg⁻¹.

Tabela 11 - Análise imediata, elemental e poder calorífico da borra de café.

Propriedades	Borra de café
Umidade (%)	6,32 ± 0,12
Compostos Voláteis (%)	84,93 ± 0,24
Cinzas (%)	0,93 ± 0,15
Carbono Fixo (%)	7,82 ± 0,24
PCS (MJ kg ⁻¹)	22,05 ± 0,21
C (%)	54,20 ± 0,00
H (%)	7,71 ± 0,08
N (%)	1,94 ± 0,11
O (%)	35,30 ± 0,20
H/C (%)	0,142
O/C (%)	0,651

Nota: % (m/m) em base seca.

Fonte: A autora.

3.3.2 Caracterização físico-química dos biocarvões

O resultado da análise imediata dos biocarvões se encontram na Tabela 12. Todos os valores de umidade dos biocarvões foram inferiores a 3 %, sendo considerados baixos. Os valores de compostos voláteis aumentaram com a temperatura da pirólise de 350 a 500 °C e foram maiores que 45 % em ambas as temperaturas. Em relação ao biocarvão a partir da liquefação hidrotermal, o valor de compostos voláteis foi igual a 15,80 ± 0,62 %. Essas características favorecem o uso dos biocarvões como combustíveis para processos termoquímicos (DOMÍNGUEZ *et al.*, 2007). O teor de carbono fixo do biocarvão no processo de pirólise aumentou com a temperatura de 350 a 500 °C variando de 47,63 ± 0,14% a 350 °C, para 76,80 ± 0,10 % a 500 °C e, foi maior para a liquefação hidrotermal (39,60 ± 0,36 %) quando se compara os dois processos na mesma temperatura. Teores elevados de carbono fixo também favorecem o uso do produto como combustível, uma vez que influenciam o valor do poder

calorífico superior (YANG *et al.*, 2020). O teor de cinzas aumentou de $2,94 \pm 0,10 \%$ para $4,84 \pm 0,20 \%$ com a temperatura no processo de pirólise aumentando de 350 a 500 °C, já o biocarvão produzido a partir da liquefação hidrotermal apresentou um valor de cinzas de $1,34 \pm 0,08 \%$. Quanto menores os valores de cinzas, mais favorável a utilização do produto na adsorção para tratamento de água, por exemplo (SIERADZKA *et al.*, 2022).

Tabela 12 - Análise elementar, imediata e poder calorífico superior (PCS) dos biocarvões produzidos com borra de café da pirólise a 350 e 500°C e da liquefação hidrotermal (LHT) a 350°C.

Temperatura (°C)	350		500
Propriedades	Pirólise	LHT	Pirólise
Umidade (%)	$1,33 \pm 0,29$	$2,13 \pm 0,13$	$2,34 \pm 0,56$
Compostos Voláteis (%)	$48,09 \pm 0,27$	$56,93 \pm 0,26$	$15,80 \pm 0,62$
Cinzas (%)	$2,94 \pm 0,10$	$1,34 \pm 0,08$	$4,84 \pm 0,20$
Carbono Fixo (%)	$47,63 \pm 0,14$	$39,60 \pm 0,36$	$76,80 \pm 0,10$
PCS (MJ kg⁻¹)	$31,15 \pm 0,07$	$30,4 \pm 0,00$	$30,85 \pm 0,07$
C (%)	$77,05 \pm 0,35$	$79,10 \pm 0,14$	$79,65 \pm 0,21$
H (%)	$6,58 \pm 0,12$	$7,53 \pm 0,05$	$3,41 \pm 0,12$
N (%)	$3,37 \pm 0,13$	$3,56 \pm 0,18$	$3,69 \pm 0,00$
O (%)	$10,13 \pm 0,36$	$8,48 \pm 0,01$	$8,42 \pm 0,33$
H/C (%)	0,09	0,10	0,04
O/C (%)	0,13	0,11	0,11

Nota: % (m/m) em base seca.

Fonte: A autora.

Os resultados da análise elementar dos carvões obtidos são encontrados na Tabela 12. Os teores de carbono foram similares para todos os ensaios, apresentando valores maiores que 75 %. Já os teores de hidrogênio diminuíram com o aumento da temperatura da pirólise indo de $6,58 \pm 0,12\%$ para $3,41 \pm 0,12\%$, enquanto que os valores obtidos pela liquefação hidrotermal $7,53 \pm 0,05\%$ e pirólise a 350°C apresentaram pouca diferença e são consideravelmente baixos. Já os valores de oxigênio diminuíram com o aumento da temperatura da pirólise decrescendo de $10,13 \pm 0,36 \%$ para $8,42 \pm 0,33 \%$ e os valores obtidos pela liquefação hidrotermal ($8,48 \pm$

0,01%) e pirólise a 350 °C apresentaram valores similares. Já os valores de H/C diminuíram de 0,09 para 0,04 com o aumento da temperatura da pirólise e se mostraram similares quando se comparou a liquefação hidrotermal (0,10) com a pirólise na mesma temperatura. A relação H/C apresentou valores similares para todos os ensaios, com todos considerados baixos. Os altos valores de carbono e baixos valores de O/C e H/C encontrados indicam que os carvões podem ser usados de forma eficaz para a geração energética (GÓMEZ *et al.*, 2016; MENDOZA MARTINEZ *et al.*, 2019). Tal afirmação é corroborada pelos valores de poder calorífico superior obtidos, que foram superiores ao da biomassa e são similares para todos os ensaios. Os valores de nitrogênio encontrados foram similares para todos os ensaios, se mostrando inferiores a 5 %, sendo considerados insignificantes para a poluição atmosférica caso os produtos sólidos sejam usados como combustíveis (KHIARI *et al.*, 2019).

Os compostos voláteis (CV) e carbono fixo (CF) podem ser utilizados para calcular o índice de termoestabilidade. Esse índice demonstra a estabilidade do biocarvão ao ser usado como fertilizante. Os baixos valores de $CV/(CF+CV)$, mostrados na Tabela 13, indicam que todos os carvões obtidos apresentam uma maior termoestabilidade que a biomassa original, o que favorece seu uso como fertilizante (CELY *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2021).

Tabela 13 - Índices de termoestabilidade dos carvões produzidos com pirólise da borra de café a 350°C e 500°C e liquefação hidrotermal a 350°C.

Temperatura (°C)	350		500
Índice	Pirólise	Liquefação hidrotermal	Pirólise
$CV*/(CF**+CV*)$	0,50	0,59	0,17

*CV: Compostos voláteis; **CF: Carbono fixo.

Fonte: A autora.

3.2.3 Poder calorífico superior (PCS) dos óleos

O resultado do poder calorífico superior, o maior encontrado foi para a liquefação hidrotermal a 350 °C ($37,30 \pm 0,14 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$) e o menor foi o da pirólise a 350 °C ($31,00 \pm 0,00 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$). Todos os valores encontrados foram maiores que o da biomassa ($22,05 \pm 0,21 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$), indicando que os processos termoquímicos conservaram o potencial energético dos produtos. O valor encontrado de PCS para a liquefação hidrotermal foi maior que o encontrado por Yang *et al.* (2016) que reportaram um valor de $31,0 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. Jena e Das (2011), estudando a

microalga, também encontraram um valor de PCS maior para a liquefação hidrotermal do que para a pirólise (JENA; DAS, 2011).

3.2.5 Análise por Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

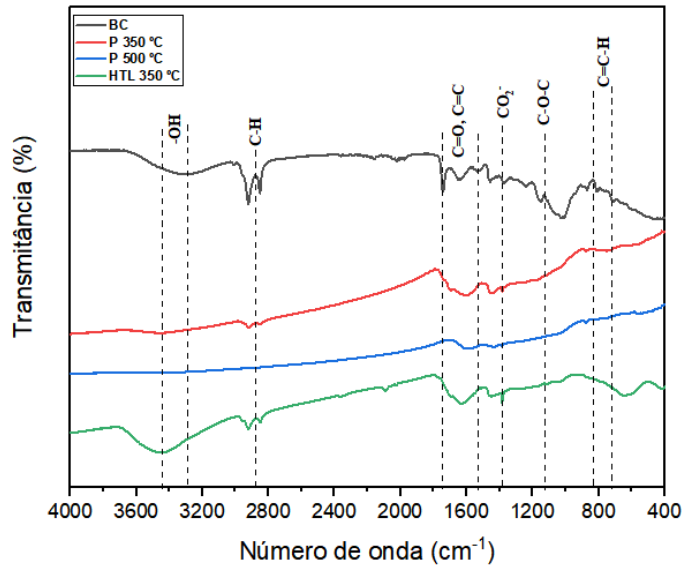
Os resultados das análises por FTIR do biocarvão e da biomassa são mostrados na Figura 18. A banda larga observada em $3100\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ corresponde à vibração de alongamento de grupos hidroxila (νOH) de água, ácidos carboxílicos e álcoois. Ela é mais expressiva para o biocarvão produzido pela liquefação hidrotermal a $350\text{ }^\circ\text{C}$ bem como para a biomassa. A banda correspondente à vibração de estiramento assimétrico e simétrico ($\nu\text{C-H}$) das ligações $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ($2950\text{ }\sim\text{ }2850\text{ cm}^{-1}$) é mais expressiva na biomassa e nos biocarvões produzidos pela pirólise e pela liquefação hidrotermal a temperatura de $350\text{ }^\circ\text{C}$. Já no biocarvão produzido a temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ pela pirólise, ela é diminuída. Também é observada uma banda em $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$, característica da vibração de estiramento de carbonila ($\nu\text{C=O}$) de ácidos e ésteres. Bandas na região de $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ correspondem à vibração de estiramento de C-O ligado a ácidos, ésteres, álcool e éteres, tendo sido atribuídos a estruturas de celulose, hemicelulose e lignina por Krause *et al.* (2019). Tais resultados estão em concordância com os encontrados na análise elementar. Outras bandas também são observadas em 1463 cm^{-1} e correspondem à vibração de flexão ($\delta\text{C-H}$) (RIBEIRO *et al.*, 2021).

A diminuição dos sinais correspondentes ao espectro do FTIR dos biocarvões em relação a biomassa permitem concluir que o processo termoquímico foi eficiente e que houve a carbonização (KRAUSE *et al.*, 2019). Com esse mesmo raciocínio, pode-se concluir que os biocarvões produzidos por pirólise possuíram uma maior carbonização quando comparados com o biocarvão produzido pela liquefação hidrotermal.

Os resultados das análises por FTIR da fração orgânica do bio-óleos são mostrados na Figura 19. Os bio-óleos obtidos pela liquefação hidrotermal e pela pirólise apresentaram espectros similares, sugerindo a presença dos mesmos grupos funcionais (JENA; DAS, 2011). A presença de grupos hidroxila (νOH) de água, ácidos carboxílicos e álcoois é expressiva na fração orgânica dos bio-óleos produzidos através da pirólise e não está presente em relação ao produto da liquefação hidrotermal. As bandas características da carbonila ($\nu\text{C=O}$) de ácidos e ésteres, C-O ligado a ácidos, ésteres, álcool e éteres e da vibração de flexão ($\delta\text{C-H}$) apresentam comportamentos similares para todos os ensaios. Também é observada uma banda em $1580\text{-}1495\text{ cm}^{-1}$ correspondente à vibração de estiramento de N-H provavelmente devido a presença

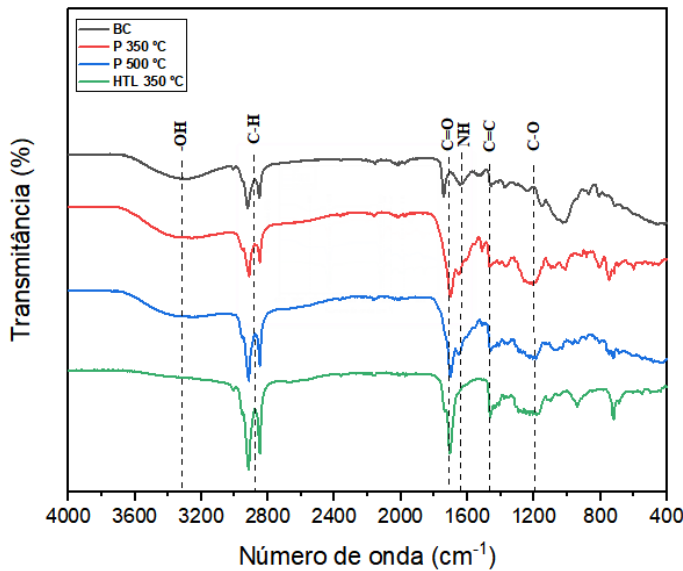
de cafeína, uma amina. (RIBEIRO *et al.*, 2021).

Figura 18 - Análise de FTIR dos carvões e da biomassa.



Fonte: A autora.

Figura 19 - Análise de FTIR da fração orgânica dos bio-óleos e da biomassa.



Fonte: A autora.

3.2.6 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) do bio-óleo

Os resultados da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) se encontram na Tabela 14 e no Apêndice A. Observou-se que a fração orgânica dos bio-óleos

é composta principalmente por ácidos e demais compostos de oxigênio, como álcoois, fenóis e ésteres, resultado condizente ao apresentado na análise de FTIR. A presença de compostos oxigenados como os ácidos está associada a diminuição do potencial do uso do bio-óleo como combustível devido ao aumento da instabilidade do mesmo (SETTER *et al.*, 2020b). Foi observado que o bio-óleo produzido pela pirólise de 500 °C apresentou menos compostos oxigenados que os outros ensaios.

Os ácidos foram o grupo com maior presença nos ensaios realizados. A alta acidez é uma característica comum na fração orgânica do bio-óleo da borra de café obtido tanto pelo processo de pirólise quanto pelo processo de liquefação hidrotermal (ATABANI *et al.*, 2022). Essa alta acidez é provavelmente devido à degradação térmica das hemiceluloses que ocorre entre 180 ~ 340 °C (OLIVEIRA; CARDOSO; ATAÍDE, 2015). O alto teor de ácido dificulta seu uso como biocombustível aumentando sua instabilidade e capacidade de corrosão (SETTER *et al.*, 2020b). Dentre esses ácidos, o ácido presente em maior quantidade foi o ácido hexadecanoico, ou palmítico, apresentando valores de 13,57 %, 12,66 % e 15,76 % para a fração orgânica do bio-óleo produzida através da pirólise a 350 °C, da pirólise a 500 °C e da liquefação hidrotermal a 350 °C, respectivamente. O ácido palmítico possui um alto valor agregado, podendo ser usado na indústria cosmética e no melhoramento da viscosidade dinâmica de biocombustíveis (BATTISTA *et al.*, 2020).

Os compostos fenólicos estiveram muito presentes nos ensaios, principalmente na fração orgânica do bio-óleo produzida pela pirólise a 350 °C (15,11 %). Isso ocorreu provavelmente devido a decomposição da lignocelulose que se dá a aproximadamente 350 °C (YU; WANG; SUN, 2021). Quando extraídos, os compostos fenólicos podem ser usados na produção de corantes, remédios, aditivos para combustíveis e resinas fenólicas, diminuindo a dependência de derivados de petróleo (DAI *et al.*, 2020).

Em relação aos ésteres, o ensaio que apresentou maior porcentagem desse grupo funcional foi a fração orgânica do bio-óleo obtido através da liquefação hidrotermal a 350 °C (14,22 %). Em relação a pirólise, a presença desse composto aumentou com a temperatura, o que pode ser justificado com a esterificação de ácidos orgânicos e álcoois (BARDE *et al.*, 2019). Esses compostos se formam a partir da degradação de furanos, açúcares e oxigenados (SETTER *et al.*, 2020a). São usados na indústria alimentícia bem como na indústria cosmética e farmacêutica (LIU; WEIZHUO; WEI, 2022).

A fração orgânica do bio-óleo analisada continha poucos compostos nitrogenados. Isso indica um menor potencial de produção de NO_x e, como resultado, menor contribuição à

poluição do ar quando usado como combustível (ROCHA *et al.*, 2020). Compostos como álcoois, aldeídos e cetonas, éteres e amidas também estiveram presentes nas análises, mas em menores quantidades.

Tabela 14 - Análise da CG-EM do bio-óleo.

Temperatura	350 °C		500 °C	
	Pirólise	LHT**	Pirólise	LHT**
Compostos (% relativas)				
Álcoois	2,42	6,43	4,64	
Ácidos	45,21	36,68	48,72	
Fenólicos	15,11	0,83	6,08	
Ésteres				
Aldeídos e cetonas	0,58	Nd*	2,71	
Éteres	Nd	0,35	nd	
Aminas	1,98	Nd	2,85	
Nitrilas	0,65	Nd	nd	
Carboidratos	0,58	Nd	1,91	

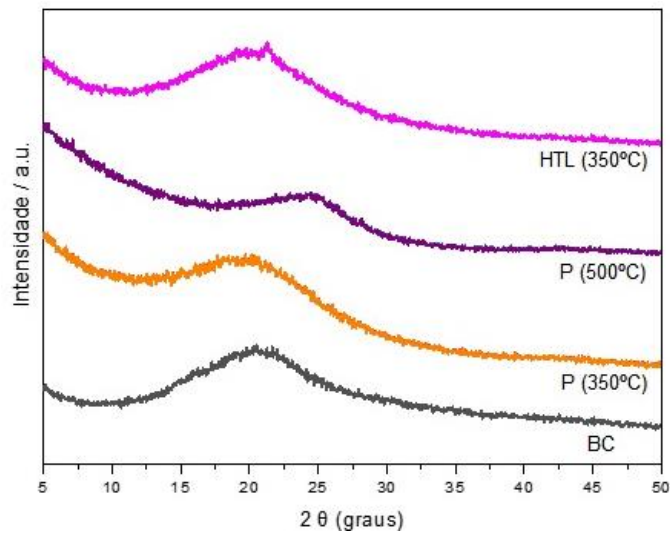
Nd*, não detectado., **LHT, liquefação hidrotermal

Fonte: A autora.

3.2.7 Análise de difração de raio-X (DRX)

A análise de difração de raio- X estuda as características amorfas e cristalinas do material e é mostrada na Figura 20. Os biocarvões apresentaram um pico de difração largo em $2\theta = 15^\circ \sim 35^\circ$, que pode ser atribuído à difração da fase de carbono, indicando a presença de carbono amorfo (LOPES *et al.*, 2022; PEREIRA LOPES; ASTRUC, 2021-). Isso sugere que houve o processo de carbonização, uma vez que a celulose é composta de material cristalino e sua degradação ocorre a partir de 315°C (ADESEMUYI *et al.*, 2020; SHAABAN *et al.*, 2013). Como todas as temperaturas estudadas foram superiores a essa, a predominância da presença de carbono amorfo nos biocarvões é justificada. Da mesma forma, Guimarães *et al.* (2022) caracterizou o biocarvão produzido a partir da pirólise da casca de café a 350°C por 3 horas, observando que o material obteve baixa presença de estruturas cristalinas.

Figura 20 - Análise de DRX da borra de café (BC), do biocarvão da pirólise (P) a 350 e 500°C e da liquefação hidrotérmal (LHT) a 350°C.

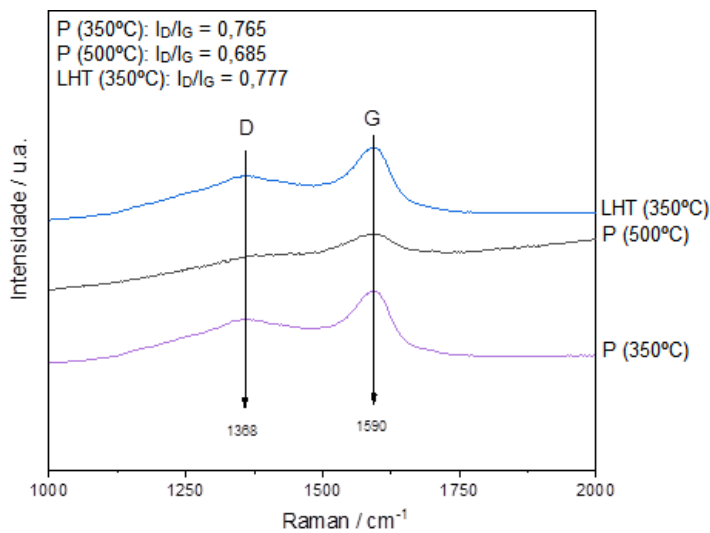


Fonte: A autora.

3.2.8 Análise de espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos biocarvões, mostrados na Figura 21, apresentaram uma banda D em 1368 cm^{-1} devido ao modo vibracional de simetria A_{1g} , que é proibida no grafite. Tal vibração se torna ativa na presença de falhas na estrutura gráfrica, atribuídas ao carbono amorfo. Uma banda G também é observada em 1590 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao alongamento da ligação de átomos de carbono sp^2 , devido à existência de carbono gráfitico. A razão I_D/I_G , que é a razão de intensidade entre esses dois picos, representa o grau de desordem dos materiais carbonáceos (LOPES *et al.*, 2022; PEREIRA LOPES; ASTRUC, 2021). Dessa forma, os biocarvões obtidos pela pirólise e pela liquefação hidrotérmal a temperatura de 350°C obtiveram um grau de desordem similar (0,765 e 0,777, respectivamente), enquanto que o grau de desordem do biocarvão obtido pela pirólise a 500°C (0,685) foi um pouco menor que os outros. Oliveira *et al.* (2021) observaram que os valores I_D/I_G para o biocarvão produzido a partir da pirólise de borra de café também diminuíram com o aumento da temperatura de 300 para 500°C.

Figura 21 - Espectroscopia Raman do biocarvão da pirólise (P) a 350 e 500°C e da liquefação hidrotermal (LHT) a 350°C.



Fonte: A autora.

3.3 Balanço de Energia

Os valores relativos à relação do consumo de energia (RCE) e de energia recuperada (ER) relativos aos produtos sólidos e líquidos do processo de pirólise e liquefação hidrotermal se encontram na Tabela 6. ER corresponde à porcentagem da energia da biomassa inicial recuperada pelo processo termoquímico. O maior valor de energia recuperada foi obtido pela liquefação hidrotermal da borra de café (66,13 %) e o menor foi obtido pela pirólise da borra de café a 500°C (55,90 %).

Já o valor de RCE determina a eficiência energética do processo. Quanto maior o valor de RCE, maior o valor da energia requerida pelo processo para a transformação termoquímica. Dessa forma, valores de RCE inferiores a 1, demonstram que o processo gerou mais energia do que consumiu, da mesma forma que valores de RCE superiores a 1, indicam que o processo consumiu mais energia do que produziu. Assim, todos os processos geraram mais energia que consumiram. No entanto, a maior geração de energia do que o consumo foi pelo processo de liquefação hidrotermal a 350°C (RCE = 0,39). Dessa forma, para a borra de café, o processo termoquímico mais eficiente em termos de balanço energético é a liquefação hidrotermal, provavelmente pelo fato dessa não necessitar da secagem da biomassa, como ocorre com a pirólise. Jena e Das (2011) observaram o mesmo comportamento quando compararam a pirólise de microalga a 350 °C e 500 °C com a liquefação hidrotermal de microalga a 350 °C (JENA; DAS, 2011).

Tabela 15 - Valores de energia recuperada (ER) e da relação do consumo de energia (ECR) dos processos pirólise da borra de café a 350 °C e 500 °C e liquefação hidrotermal a 350 °C.

Ensaio	ER (%)	RCE
Pirólise da borra de café (350°C)	66,96	0,73
Pirólise da borra de café (500°C)	57,90	0,81
Liquefação hidrotermal da borra de café (350°C)	66,13	0,39

Fonte: A autora.

4. CONCLUSÕES

A borra de café é um resíduo muito produzido mundialmente. Neste trabalho, a pirólise lenta e a liquefação hidrotermal dessa biomassa tiveram seus produtos e eficiências energéticas avaliados comparativamente. Os bio-óleos obtidos pelos processos de pirólise e liquefação hidrotermal apresentaram similaridade em suas composições. Todos os bio-óleos obtidos apresentaram uma grande porcentagem de ácido hexadecanóico, um composto com alto valor agregado que é utilizado na indústria cosmética. Tanto a composição dos bio-óleos quanto dos biocarvões apresentaram baixa presença de compostos nitrogenados, o que indica uma grande vantagem no uso como combustível.

O poder calorífico superior obtido pela fração orgânica do bio-óleo gerado pela liquefação hidrotermal foi maior que o gerado pelo processo de pirólise à mesma temperatura (350 °C) e similar à pirólise a 500°C. Para os produtos sólidos, o poder calorífico superior apresentaram valores similares em todos os testes.

Todos os processos apresentaram o balanço energético positivo ($RCE < 1$), ainda assim, o processo de liquefação hidrotermal gerou mais energia que consumiu em comparação com o processo de pirólise. Dessa forma, com base no balanço energético e no poder calorífico superior, a liquefação hidrotermal se apresentou como o processo mais eficiente para a geração de energia.

5. REFERÊNCIA

ABIC - Associação Brasileira da Indústria de Café (2020). Indicadores da Indústria de Café - Desempenho da Produção e do Consumo Interno. Disponível em; <<https://www.abic.com.br/estatisticas/indicadores-da-industria/>>. Acesso em: 29 jun. 2021.

ADESEMUYI, Mibinuola Florence *et al.* Preparation and characterisation of biochars from elephant grass and their utilisation for aqueous nitrate removal: Effect of pyrolysis temperature. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 8, n. 6, p. 104507, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104507>.

AFOLABI, Oluwasola O D; SOHAIL, M; CHENG, Yu-Ling. Optimisation and characterisation of hydrochar production from spent coffee grounds by hydrothermal carbonisation. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 147, p. 1380–1391, 2020.

ATABANI, A. E. *et al.* A state-of-the-art review on spent coffee ground (SCG) pyrolysis for future biorefinery. **Chemosphere**, [s. l.], v. 286, n. April 2021, 2022.

BARDE, Mehul *et al.* Fast pyrolysis bio-oil from lignocellulosic biomass for the development of bio-based cyanate esters and cross-linked networks. **High Performance Polymers**, [s. l.], v. 31, n. 9–10, p. 1140–1152, 2019.

BATTISTA, Federico *et al.* Added-value molecules recovery and biofuels production from spent coffee grounds. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 131, n. May, p. 110007, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110007>.

CAI, Wenfei *et al.* **Long term storage stability of bio-oil from rice husk fast pyrolysis**. [S. l.: s. n.], 2019.

CELY, P. *et al.* Agronomic properties of biochars from different manure wastes. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 111, p. 173–182, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2014.11.014>.

CHEN, Jiefeng *et al.* The comparison study of multiple biochar stability assessment methods. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 156, n. January, p. 105070, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105070>.

DAI, Leilei *et al.* A review on selective production of value-added chemicals via catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 749, p. 142386, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142386>.

DEMIRBAŞ, Ayhan; ARIN, Gönenç. An overview of biomass pyrolysis. **Energy Sources**, [s. l.], v. 24, n. 5, p. 471–482, 2002.

DOBLE, Mukesh. **Perry's chemical engineers' handbook**. [S. l.]: McGraw-Hill, New York, USA, 2007.

DOMÍNGUEZ, A. *et al.* Conventional and microwave induced pyrolysis of coffee hulls for the production of a hydrogen rich fuel gas. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 79, n. 1-2 SPEC. ISS., p. 128–135, 2007.

GETACHEW, Adane Tilahun; CHUN, Byung Soo. Influence of pretreatment and modifiers on subcritical water liquefaction of spent coffee grounds: A green waste valorization approach. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 142, p. 3719–3727, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.096>.

GÓMEZ, Natalia *et al.* Slow pyrolysis of relevant biomasses in the Mediterranean basin. Part 1. Effect of temperature on process performance on a pilot scale. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 120, p. 181–190, 2016.

GUIMARÃES, Tiago *et al.* Biochar-iron composites: An efficient material for dyes removal. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, [s. l.], v. 17, n. January, 2022.

JENA, Umakanta; DAS, K. C. Comparative evaluation of thermochemical liquefaction and pyrolysis for bio-oil production from microalgae. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 25, n. 11, p. 5472–5482, 2011.

KHIARI, Besma *et al.* Biomass derived chars for energy applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 108, n. March, p. 253–273, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.057>.

KIM, Hyeok Jin; OH, Sea Cheon. Hydrothermal carbonization of spent coffee grounds. **Applied Sciences (Switzerland)**, [s. l.], v. 11, n. 14, 2021.

KRAUSE, Maurício C. *et al.* Production and characterization of the bio-oil obtained by the fast pyrolysis of spent coffee grounds of the soluble coffee industry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 30, n. 8, p. 1608–1615, 2019.

LACHOS-PEREZ, Daniel *et al.* **Hydrothermal carbonization and Liquefaction: differences, progress, challenges, and opportunities**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2022.

LI, Xiaofeng; STREZOV, Vladimir; KAN, Tao. Energy recovery potential analysis of spent coffee grounds pyrolysis products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 110, n. 1, p. 79–87, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2014.08.012>.

LIU, YuQi; WEIZHUO, Xu; WEI, Xu. A review on lipase-catalyzed synthesis of geranyl esters as flavor additives for food, pharmaceutical and cosmetic applications. **Food Chemistry Advances**, [s. l.], p. 100052, 2022.

LOPES, Renata Pereira *et al.* Magnetic Biochar-Supported Pd Nanoparticles as a Peroxidase-Like Catalyst. **Waste and Biomass Valorization**, [s. l.], v. 13, n. 8, p. 3629–3637, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12649-022-01740-x>.

MA, Chuantao *et al.* Non-catalytic and catalytic pyrolysis of *Ulva prolifera* macroalgae f1. Ma C, Geng J, Zhang D, Ning X. Non-catalytic and catalytic pyrolysis of *Ulva prolifera* macroalgae for production of quality bio-oil. *J Energy Inst* [Internet]. 2020;93(1):303–11. Availa. **Journal of the Energy Institute**, [s. l.], v. 93, n. 1, p. 303–311, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.03.001>.

MARX, Sanette *et al.* Biofuels from spent coffee grounds: comparison of processing routes. **Biofuels**, [s. l.], p. 1–7, 2020.

MATRAPAZI, V. K.; ZABANIOTOU, A. Experimental and feasibility study of spent coffee grounds upscaling via pyrolysis towards proposing an eco-social innovation circular economy

solution. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 718, p. 137316, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137316>.

MCNUTT, Josiah; HE, Quan (Sophia). Spent coffee grounds: A review on current utilization. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 71, p. 78–88, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.054>.

MEI, Yuanfei *et al.* Effect of hot vapor filter temperature on mass yield, energy balance, and properties of products of the fast pyrolysis of pine sawdust. **Energy & Fuels**, [s. l.], v. 30, n. 12, p. 10458–10469, 2016.

MENDOZA MARTINEZ, Clara Lisseth *et al.* Characterization of residual biomasses from the coffee production chain and assessment the potential for energy purposes. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 120, n. November 2018, p. 68–76, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.11.003>.

MENDOZA MARTINEZ, Clara Lisseth *et al.* Evaluation of thermochemical routes for the valorization of solid coffee residues to produce biofuels: A Brazilian case. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 137, n. August 2020, p. 110585, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110585>.

MUKHERJEE, Alivia *et al.* Pyrolysis kinetics and activation thermodynamic parameters of exhausted coffee residue and coffee husk using thermogravimetric analysis. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 99, n. 8, p. 1683–1695, 2021.

MUSSATTO, Solange I *et al.* Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. **Food and Bioprocess Technology**, [s. l.], v. 4, n. 5, p. 661–672, 2011.

MUSSATTO, Solange I. *et al.* Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues. **Food and Bioprocess Technology**, [s. l.], v. 4, n. 5, p. 661–672, 2011.

OLIVEIRA, Geovane A. *et al.* Biochar obtained from spent coffee grounds: Evaluation of adsorption properties and its application in a voltammetric sensor for lead (II) ions. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 165, n. September 2020, 2021.

OLIVEIRA, T. J.P.; CARDOSO, C. R.; ATAÍDE, C. H. Fast pyrolysis of soybean hulls: Analysis of bio-oil produced in a fluidized bed reactor and of vapor obtained in analytical pyrolysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 120, n. 1, p. 427–438, 2015.

PEREIRA LOPES, Renata; ASTRUC, Didier. **Biochar as a support for nanocatalysts and other reagents: Recent advances and applications**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2021-. ISSN 00108545.v. 426 Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213585>.

PRIMAZ, Carmem T. *et al.* Influence of the temperature in the yield and composition of the bio-oil from the pyrolysis of spent coffee grounds: Characterization by comprehensive two dimensional gas chromatography. **Fuel**, [s. l.], v. 232, n. June, p. 572–580, 2018.

QIN, Shiyi *et al.* Resource recovery and biorefinery potential of apple orchard waste in the

circular bioeconomy. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 321, n. October 2020, p. 124496, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124496>.

RIBEIRO, Mariany Rhaiany *et al.* Synthesis of value-added materials from the sewage sludge of cosmetics industry effluent treatment plant. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 9, n. 4, 2021.

ROCHA, Dilson Novais *et al.* Improving biofuel production by thermochemical conversion of defatted *Scenedesmus obliquus* biomass. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 275, 2020.

SETTER, C. *et al.* Slow pyrolysis of coffee husk briquettes: Characterization of the solid and liquid fractions. **Fuel**, [s. l.], v. 261, n. September 2019, 2020a.

SETTER, C. *et al.* Slow pyrolysis of coffee husk briquettes: Characterization of the solid and liquid fractions. **Fuel**, [s. l.], v. 261, n. June 2019, 2020b.

SHAABAN, A. *et al.* Characterization of biochar derived from rubber wood sawdust through slow pyrolysis on surface porosities and functional groups. **Procedia Engineering**, [s. l.], v. 68, p. 365–371, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2013.12.193>.

SHAKYA, Amita; NÚÑEZ-DELGADO, Avelino; AGARWAL, Tripti. Biochar synthesis from sweet lime peel for hexavalent chromium remediation from aqueous solution. **Journal of environmental management**, [s. l.], v. 251, p. 109570, 2019.

SIERADZKA, Małgorzata *et al.* Pyrolysis of Biomass Wastes into Carbon Materials. **Energies**, [s. l.], v. 15, n. 5, p. 1941, 2022.

YANG, Xuanmin *et al.* Effects of carbonization conditions on the yield and fixed carbon content of biochar from pruned apple tree branches. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 146, p. 1691–1699, 2020.

YANG, Linxi *et al.* Hydrothermal liquefaction of spent coffee grounds in water medium for bio-oil production. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 86, p. 191–198, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.02.005>.

YU, Jie; WANG, Dingshun; SUN, Lushi. The pyrolysis of lignin: Pathway and interaction studies. **Fuel**, [s. l.], v. 290, n. November 2020, p. 120078, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.120078>.

CONCLUSÃO GERAL

Esta pesquisa teve como objetivo avaliar o potencial da casca de café e da borra de café como fonte de geração de energia através da pirólise não-catalítica, pirólise catalítica e liquefação hidrotermal. O trabalho foi dividido em duas etapas, a primeira foi realizada para avaliar a eficiência e as características dos produtos sólidos e líquidos da pirólise lenta catalítica e não-catalítica da casca de café sob as temperaturas de 350 e 500°C. Já a segunda etapa, da pesquisa comparou os processos de pirólise lenta e liquefação hidrotermal da borra de café na recuperação de recursos (bio-óleo e biocarvão).

Os produtos líquidos (bio-óleo) e sólidos (biocarvão) foram obtidos através da pirólise lenta com aporte dos catalisadores (MgCl_2 e ZnCl_2) e sem aporte de catalisadores nas temperaturas de 350 e 500°C. O bio-óleo obtido na pirólise com aporte de MgCl_2 a 500°C apresentou maior poder calorífico superior ($34,8 \pm 0,00 \text{ MJ kg}^{-1}$), maior do bio-óleo ($39,47 \pm 0,81\%$) e menor porcentagem relativa de compostos nitrogenados na fração orgânica do bio-óleo, indicando a vantagem desse ensaio como combustível. O rendimento da fração sólida da pirólise foi maior para a pirólise com casca de café com aporte de MgCl_2 a temperatura de 350°C ($45,29 \pm 0,60 \%$). Em relação ao balanço energético, o processo de pirólise catalítica tanto com MgCl_2 (0,84) e ZnCl_2 (0,84) na temperatura de 350°C gerou mais energia do que consumiu que os outros ensaios. Assim, com base no balanço energético, no rendimento e na composição do bio-óleo, o processo de pirólise de casca de café com MgCl_2 a 350°C se mostrou o processo mais eficiente energeticamente.

A eficiência energética e os produtos sólidos e líquidos dos processos de pirólise lenta nas temperaturas de 350 e 500°C e liquefação hidrotermal na temperatura de 350°C da bora de café foram avaliados comparativamente. A liquefação hidrotermal obteve o poder calorífico superior para a fração orgânica do bio-óleo para a temperatura de 350°C ($37,30 \pm 0,14 \text{ MJ kg}^{-1}$). O rendimento do biocarvão foi maior para a pirólise a 350°C (38,33%) e do bio-óleo para a pirólise a 500°C (45,52%). Em relação ao balanço de energia, o processo de liquefação hidrotermal gerou mais energia que consumiu em comparação aos outros processos, apresentando uma razão de consumo de energia de 0,39. Logo, com base no balanço energético e no poder calorífico superior a liquefação hidrotermal se apresentou como o processo mais eficiente para a geração de energia.

Dessa forma, tanto a casca de café quanto a borra de café são biomassas promissoras para a geração de energia através dos processos termoquímicos estudados. Para fins energéticos, a pirólise da casca de café com aporte de MgCl_2 a 350°C ($\text{RCE} = 0,84$) foi a que se mostrou mais eficiente quando comparada aos outros ensaios envolvendo a casca de café. Da mesma forma, para a borra de café, a liquefação hidrotermal a 350°C ($\text{RCE} = 0,39$) foi o processo que apresentou maior eficiência energética. Comparando todos os resultados, do ponto do balanço de energia, o processo de liquefação hidrotermal da borra de café foi o que se mostrou mais promissor para a geração energética.

APÊNDICE A –TABELA CG/MS

Tabela 16 - CG/MS da fração orgânica dos bio-óleos.

Compostos	Porcentagens relativas					
	CC *(500 °C)	CC+MgCl ₂ (500 °C)	CC+ ZnCl ₂ (500 °C)	CC (350 °C)	CC+MgCl ₂ (350 °C)	CC+ZnCl ₂ (350 °C)
Hidrocarbonetos	2,53	Nd*	nd	nd	nd	nd
Nonadecane	1,79	nd	nd	nd	nd	nd
2-methyloctacosane	0,4	nd	nd	nd	nd	nd
Heneicosane	0,34		nd	nd	nd	nd
Álcoois	Nd	1,42	2,74	4,14	1,65	2,77
Furfuryl alcohol	Nd	nd	0,27	0,44	nd	0,48
3-Chloro-1,2-propanediol	Nd	nd	nd	nd	0,83	nd
Levoglucozan	Nd		0,28	nd	nd	nd
Glycerol	Nd	1,42		1,91	0,82	1,5
Beta-Sitosterol	Nd	nd	nd	1,79	nd	0,79
1,3,12(E,E,Z)-Nonadecatriene-5,14-diol	Nd	nd	2,19	nd	nd	nd
Ácidos	26,1	30,58	24,68	17,19	28,68	18,31
2-methylpropanoic acid	Nd	0,28	0,37	nd	nd	nd
Butanoic acid	Nd	nd	nd	0,23	0,12	0,25
2-methylbutanoic acid	Nd	0,36	0,14	0,14	0,17	0,16
3-methylbutanoic acid	Nd	1,11	0,31	0,32	0,63	0,58
Pentanoic acid	Nd	nd	nd	0,15	0,22	0,16
3-methyl-2-Butenoic acid	Nd	nd	nd	nd	0,14	nd
2-Pentenoic acid	Nd	nd	nd	nd	0,15	nd
Hexanoic acid	Nd	0,21	nd	nd	nd	nd
2-hydroxypropanoic acid	Nd	0,71	0,23	nd	nd	0,3
2-Oxovaleric acid	Nd	0,94	nd	nd	nd	nd
Acetic acid	Nd	0,29	nd	nd	nd	nd
Ethanedioic acid	Nd	nd	nd	0,26	nd	0,24
2-Furancarboxylic acid	Nd	nd	nd		3,18	
Heptanoic acid	Nd	0,38	nd	nd	0,26	nd
3-methylfuran-2-carboxylic acid	Nd	nd	nd	nd	2,54	nd
Benzoic acid	Nd	nd	nd	nd	1,06	nd
Benzoic acid	Nd	0,8	nd	nd	nd	0,89
Octanoic acid			nd	nd	0,43	nd
Nonanoic acid	Nd	0,81	nd	nd	nd	nd
3-hydroxybenzoic acid	Nd	nd	nd	nd	1,01	nd
4-hydroxybenzoic acid	Nd	nd	nd	nd	0,19	nd
Tetradecanoic acid	0,86	1,26	0,85	0,61	0,85	0,6
N-Pentadecanoic acid	Nd	0,57	0,32	0,24	nd	nd
Cis-9-Hexadecenoic acid	0,55	2,44	2,4	1,39	2,83	1,55

Hexadecanoic acid	13,77	10,66	11,15	8,48	7,78	8,28
Cis-Vaccenic acid	8,02	nd	nd	nd	nd	nd
Heptadecanoic acid	Nd	nd	nd	0,36	nd	nd
Octadecanoic acid	2,9	5,28	5,17	3,37	3,94	3,3
Eicosanoic acid	Nd	1,93	1,52	1,12	1,65	1,02
Docosanoic acid	Nd	0,77	0,54	0,18	0,49	0,26
Tetracosanoic acid	Nd	0,44	0,58	nd	0,28	nd
9,12(Z,Z)-Octadecadienoic acid	Nd	1,34	1,1	0,34	0,76	0,72
Fenólicos	12,98	26,73	22,84	30,22	17,74	24,85
3-methylphenol	3,09	nd	nd	nd	nd	nd
Phenol	3,4	6,62	6,76	4,02	5,67	5,06
2-methylphenol	Nd	3,45	2,34	1,51	nd	1,58
2,6-dimethylphenol	2,61	nd	2,81	nd	nd	nd
3-methylphenol	ndnd	nd		1,09	nd	nd
4-methylphenol	Nd	3,68	nd	1,98	1,47	1,69
3-ethylphenol	Nd	1,43	nd	1,17	nd	0,86
3,4-dimethylphenol	0,85	nd	nd	nd	nd	nd
2,3-dimethylphenol	2,82	1,5	nd	nd	nd	nd
3-ethylphenol	Nd	1,43	nd	1,17	nd	0,86
3,5-dimethylphenol	Nd	0,42	0,35	0,34	nd	0,27
Pyrocatecol	Nd	4,93	5,88	7,26	5,65	6,78
4-methylcatechol	Nd	1,33	1,64	3,39	1,62	2,11
Resorcinol	0,21	1,94	3,06	8,29	3,33	5,64
Ésteres	3,17	nd	0,6	2,14	0,82	1,66
3,7,11,15-Tetramethyl-hexadecyl acetate	0,44	nd	nd	nd	nd	
Methyl stearate	0,4	nd	nd	nd	nd	nd
Methyl hexadecanoate	1,09	nd	0,33	0,62	0,61	0,49
Methyl cis-11,14-Eicosadienoate	Nd	nd	nd	0,58	nd	nd
1-monopalmitylglycerol	Nd	nd	0,27	0,94	nd	0,66
1-monooleoylglycerol	Nd	nd	nd	nd	0,21	0,51
Stigmast-5-en-3-ol oleate	1,24	nd	nd	nd	nd	nd
Aldeídos e cetonas	nd	1,93	nd	nd	2,63	nd
5-methyl-2-Furancarboxaldehyde	Nd	nd	nd	nd	0,16	
2,3-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one	Nd	0,51	nd	nd	nd	nd
3-hydroxy-2-methylpyran-4-one	Nd	1,42		nd	2,63	nd
Éteres	3,37	nd	nd	nd	nd	Nd
4-ethyl-1,2-dimethoxybenzene	3,37	nd	nd	nd	nd	Nd
Aminas	11,79	4,05	5,71	5,86	4,57	6,33
Caffeine	11,79	4,05	5,71	5,86	4,57	6,33
Nitrilas	4,3	0,26	0,62	0,44	1,01	1,32
Tetradecanenitrile	0,56	nd	nd	nd	nd	Nd
Pentadecanenitrile	Nd	nd	0,62	nd	nd	Nd
Hexadecanenitrile	2,06	nd	nd	0,44	nd	Nd
Heptadecanenitrile	Nd	nd	nd	nd	0,55	Nd
Heptadecanenitrile	1,68	0,26	nd	nd	nd	0,59
Octadecanenitrile	nd	nd	nd	nd	0,46	0,73

Amidas	5,91	nd	nd	nd	Nd	nd
Octadecanamide	2,63	nd	nd	nd	Nd	Nd
N-methyldodecanamide	0,91	nd	nd	nd	Nd	Nd
9(z)-octadecenamide	1,12	nd	nd	nd	Nd	Nd
13(z)-docosenamide	1,25	nd	nd	nd	Nd	Nd

*CC, Casca de café. **nd: Não detectado

Fonte: A autora.

Tabela 17 - CG/MS das frações orgânicas dos bio-óleos obtidas através da pirólise e da liquefação hidrotermal da borra de café.

Compostos	Porcentagens relativas		
	Pirólise 500 °C	Pirólise 350 °C	Liquefação hidrotermal 350 °C
Álcoois	4,64	2,42	6,43
Furfuryl alcohol	Nd	0,74	Nd
Glycerol	0,92	nd	0,95
Hexadecyl alcohol		nd	1,14
Octadecyl alcohol	Nd	nd	1,45
Stigmasterol	Nd	nd	0,27
Beta-Sitosterol	Nd	nd	0,65
E,E,Z-1,3,12-Nonadecatriene-5,14-diol	Nd	nd	1,97
Levoglucosan	3,72	1,68	Nd
Ácidos	48,72	45,21	36,68
2-Pentenoic acid	Nd	0,17	Nd
2-hydroxypropanoic acid	0,35	0,39	0,1
Ethanedioic acid	0,13	0,25	Nd
4-oxo-Pentanoic acid	0,56	0,11	Nd
Heptanoic acid	0,19	nd	Nd
Benzoic acid	0,63	0,62	0,2
Octanoic acid	0,49	nd	0,04
Butanedioic acid	0,22	0,33	Nd
Benzenepropanoic acid	Nd	nd	Nd
Decanoic acid	0,4	1,87	Nd
Hexanedioic acid	Nd	nd	Nd
3-hydroxybenzoic acid,	0,66	2,03	0,69
Dodecanoic acid	Nd	nd	0,54
Tetradecanoic acid	0,61	nd	0,53
N-Pentadecanoic acid		nd	0,1
Cis-9-Hexadecenoic acid	0,49	0,54	Nd
Hexadecanoic acid	13,57	12,66	15,76

Heptadecanoic acid	nd	nd	0,4
Heptadecanoic acid	0,54	nd	0,39
Cis-9-Hexadecenoic acid		nd	0,39
Trans-9-Octadecenoic acid	14,08	14,28	Nd
Octadecanoic acid	6,41	5,6	6,88
9,12(Z,Z)-Octadecadienoic acid	2,79	2,22	2,46
Cis-13-Eicosenoic acid	0,74	0,37	2,55
Eicosanoic acid	3,83	2,69	4,61
Heneicosanoic acid	0,12	nd	0,12
Docosanoic acid,	1,55	0,94	Nd
Tetracosanoic acid	0,36	0,14	0,92
Fenólicos	6,08	15,11	0,83
Phenol	0,46	0,94	Nd
Catechol	2,89	6	0,55
4-methylcatechol	0,62	2,08	Nd
Resorcinol	2,11	5,27	Nd
Hydroquinone	nd	nd	0,05
Methylhydroquinone	nd	0,82	Nd
Gamma-Tocopherol	nd	nd	0,23
Ésteres	6,74	3,96	14,22
Methyl hexadecanoate	0,34	0,43	0,19
Methyl 9,12-Octadecadienoate	0,5	nd	0,2
Allyl stearate	0,82	nd	Nd
Methyl stearate	nd	0,1	Nd
Methyl cctacosanoate	0,26	nd	Nd
3-Hydroxypropyl palmitate	nd	nd	0,4
2-monopalmitoylglycerol	nd	0,19	Nd
1-monopalmitoylglycerol	0,83	1	1,47
1-monooleoylglycerol	0,43	nd	Nd
1-monostearyl glycerol	0,19	0,26	Nd
Tetradecyl hexanoate	nd	nd	2,12
Octadecyl hexadecanoate	nd	nd	2,73
Methyl hexadecanoate	0,34	0,43	0,19
Methyl 9,12-Octadecadienoate	0,5	nd	0,2
Allyl stearate	0,82	nd	Nd
Methyl stearate	nd	0,1	Nd
Methyl cctacosanoate	0,26	nd	Nd
3-Hydroxypropyl palmitate	nd	nd	0,4
2-monopalmitoylglycerol	nd	0,19	Nd
1-monopalmitoylglycerol	0,83	1	1,47

1-monooleoylglycerol	0,43	nd	Nd
1-monostearyl glycerol	0,19	0,26	Nd
Tetradecyl hexanoate	nd	nd	2,12
Octadecyl hexadecanoate	nd	nd	2,73
Aldeídos e cetonas	2,71	0,58	Nd
3-hydroxy-2-methylpyran-4-one	0,37	0,58	nd
1,3-dihydroxypropan-2-one	0,71	nd	nd
6,10,14-trimethyl-2-Pentadecanone	1,11	nd	nd
2-nonadecanone	0,52	nd	nd
Éteres	nd	nd	0,35
Diethyleneglycol butyl ether	Nd	nd	0,2
1,2-15,16-diepoxyhexadecane	Nd	nd	0,15
Aminas	2,85	1,98	nd
Caffeine	2,85	1,98	Nd
Nitrilas	Nd	0,65	Nd
Heptadecanenitrile	nd	0,65	Nd
Carboidratos	1,91	0,58	Nd
D-(-)-lyxofuranose	1,91	0,58	nd

*Nd, não detectado.

Fonte: A autora.