

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**APROVEITAMENTO DA TORTA RESIDUAL
OBTIDA COMO SUBPRODUTO DA EXTRAÇÃO DE
ÓLEO DAS SEMENTES DE TABACO ENERGÉTICO
ATRAVÉS DA PIRÓLISE: CARACTERIZAÇÃO DO
BIO-ÓLEO E BIOCHAR**

BRUNA ONOREVOLI

Porto Alegre, Junho de 2016.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**Aproveitamento da torta residual obtida como subproduto da
extração de óleo das sementes de tabaco energético através da
pirólise: Caracterização do bio-óleo e biochar**

Bruna Onorevoli

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do
título de Doutora em Ciência dos Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dra. Rosângela Assis Jacques

Co-orientadora: Prof^a. Dra. Elina Bastos Caramão

Porto Alegre, Junho de 2016.

DECLARAÇÃO DE AUTORIA

A presente Tese de Doutorado foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações às quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período de Abril de 2012 até Maio de 2016, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob a orientação a Professora Doutora Rosângela Assis Jacques e co-orientação da Professora Doutora Elina Bastos Caramão.

"Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim."

Chico Xavier

"Quando a mudança começa em ti, já começaste a mudar o mundo."

Osho

AGRADECIMENTOS

Ao final desta etapa agradeço a todas as pessoas que direta ou indiretamente me apoiaram e foram importantes durante essa trajetória.

Primeiramente, quero agradecer à minha mãe Maria Helena, pelo apoio incondicional, compreensão, incentivo e carinho. Também ao meu pai Luigi, que não está mais presente, mas durante sua vida me deu muito carinho e foi um exemplo a ser seguido, e que, com certeza, estaria muito feliz com minha realização. Minha eterna gratidão a vocês!

À professora Elina Bastos Caramão pela orientação e por todos os ensinamentos, pela confiança e muitas vezes pelo seu apoio. Gostaria de agradecer por tudo, durante todos esses anos!

À professora Rosângela, principalmente no final dessa caminhada, com sua ajuda, carinho e apoio em vários momentos, e sua orientação. Também agradeço a professora Cláudia Zini pelos ensinamentos e atenção.

À Maria Elisabete Machado, pela sua enorme contribuição durante meu doutorado. Devo muito deste trabalho a ela, que é um exemplo de profissional e como pessoa. Agradeço também pela amizade que cultivamos durante esse período, que ela perdue.

Aos professores da UNISC Valeriano Coberllini e Rosana Schneider por me darem a oportunidade de utilizar o tabaco energético no meu trabalho e pela atenção prestada.

Ao Professor Edilson Benvenuti à atenção e ajuda prestada com algumas análises, assim como outros que me prestaram colaboração (laboratório de Solos da UFRGS, Cientec, LAMAT, etc.)

Aos meus colegas do LAAO, principalmente a Débora Tomasini, Hemilly Nascimento, Allan Pollidoro, Jennifer Unfer, Eliane Lazzari, Tiago Schena, Carmem Primaz e Fernando Fontanive; não somente pela ajuda durante esse período, como também, muitas vezes, pelas palavras de apoio, bons momentos e pela amizade. Também à Maria Elisabete Machado e Daniela Dal Molin na época de escala do TOF, pela ajuda e paciência; e à Gabriela Maciel na etapa final deste trabalho. Quero agradecer a Débora Tomasini pela sua amizade e carinho, que siga sempre assim.

Gostaria de agradecer aos demais colegas do LAAO pela agradável convivência e troca de aprendizagens.

Ao meu namorado Cristiano Favero pelo grande companheirismo e carinho, como também à compreensão e ao apoio nos bons e maus momentos, durante essa trajetória.

Às amigas Sara, Simone, Adriana, Katia, Aline, Vanessa, e outras não menos importantes, pelas parcerias, amizade e muitas vezes pelas palavras de apoio. E à Evanir pelas sábias palavras.

Aos professores membros da Banca de Avaliação deste trabalho por aceitar o convite e suas valiosas contribuições.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela contribuição à minha formação e por fornecer suporte para o desenvolvimento deste trabalho.

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

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA DESSE TRABALHO

Publicações em revistas nacionais e internacionais:

- Manique, M.C., Onorevoli, B., Lacerda, L.V., Alves, A.K., Bergmann, C.P.; Evaluation of a methodology of biodiesel purification: study of the contaminant removal capacity. *Biofuels* 2016, v.6, p.1 - 11.
- Onorevoli, B., Machado, M.E., Dariva, C., Franceschi, E., Krause, L.C., Jacques, R. A., Caramão, E. B.; A one-dimensional and comprehensive two-dimensional gas chromatography study of the oil and the bio-oil of the residual cakes from the seeds of *Crambe abyssinica*. *Industrial Crops and Products* 2014, v.52, p.8 - 16.
- Cazarolli, J. C., Bucker, F., Manique, M. C., Krause, L. C., Maciel, G. P. S., Onorevoli, B.; Caramao, E. B., Cavalcanti, E. H. S., Samios, D., Peralba, M. C. R., Bento, F. M.; Suscetibilidade do biodiesel de sebo bovino à biodegradação por *Pseudallescheria boydii*. *Revista Brasileira de Biociências* 2012 , v.10, p.251 - 257.

Artigo submetido para publicação em revistas internacionais:

- Onorevoli, B., Machado, M.E, Corbelini, V.A., Jacques, R.A, Caramão, E.B.; Characterization of nitrogen compounds in bio-oil from pyrolysis of waste tobacco seed using comprehensive two-dimensional gas chromatography. Artigo submetido à Revista *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, em março de 2016.

Artigos em fase de escrita:

- Onorevoli, B., Machado, V. A.; Caramão, E.B., Jacques, R.A.; Characterization of biochar from residual cake of the tobacco energetic seeds.

Trabalhos apresentados em congressos nacionais e internacionais:

- Onorevoli, B., Machado, M.E., Corbelini, V, Jacques, R.A. Caramão, E.B. Recovery of nitrogen compounds from tobacco seeds bio-oil: acid-extraction and GC×GC/qMS analysis. Em: *2nd International Congress and Expo on Biofuels and Bioenergy*, 2016, São Paulo, Brasil. Apresentação de pôster e publicação em Livro de Resumos.

- Teles, J. F. D.; Almeida, J. C.; Onorevoli, B.; Silva, J. M.; Machado, M. E.; Caramao, E. B. Pyrolysis of mineral coal: characterization of ncompounds by GC×GC/qMS. Em: *40th International Symposium on Capillary Chromatography & 13th GCxGC Symposium*, 2016, Riva del Garda, Itália. Apresentação de pôster e publicação em Livro de Resumos.
- Caramão, E.B., Onorevoli, B., Machado, M.E., Corbelini, V, Jacques, R.A. Isolation of nitrogenated compounds in bio-oil obtained from energetic tobacco and identification by GC×GC/qMS. Em: *XVI Congresso Latino Americano de Cromatografia e Técnicas Afins (COLACRO)*, 2016, Lisboa, Portugal. Apresentação oral e publicação em Livro de Resumos.
- Giacobbo, A., Dias, B.B., Onorevoli, B., dos Santos, A.L., Rodrigues, E., Bernardes, A.M., de Pinho, M.N., Jacques, R.A., Caramão, E.B. Polyphenols and anthocyanins identification of the second racking wine lees generated in the Merlot wine production by HPLC-DAD-ESI-MS. Em: *XVI Congresso Latino Americano de Cromatografia e Técnicas Afins (COLACRO)*, 2016, Lisboa, Portugal. Apresentação de pôster e publicação em Livro de Resumos.
- Onorevoli, B., Machado, M.E., Jacques, R.A., Caramao, E.B., Zini, C.A.; Characterization of bio-oil obtained of energetic tobacco residual by GCxGC/TOFMS. Em: *39th International Symposium on Capillary Chromatography & 12th GCxGC Symposium*, 2015, Texas, Estados Unidos. Apresentação de pôster e publicação em Livro de Resumos.
- Onorevoli, B., Machado, M.E., Corbelini, V.A., Lazzari, E., Maciel, G. P. S., Caramão, E. B.; Identification of nitrogen compounds in bio-oil obtained from waste of energy tobacco In: *XV Congresso Latino Americano de Cromatografia e Técnicas Afins (COLACRO)*, 2014, Bogota, Colômbia. Apresentação de pôster e publicação em Livro de Resumos.
- Onorevoli, B., Caramão, E.B., Machado, M.E.; Characterization of bio-oil produced by pyrolysis of tobacco residual cake. Em: *15th International Symposium on Advances in Extraction Technologies*, 2013, João Pessoa, Brasil. Apresentação de pôster e publicação em Livro de Resumos.
- Onorevoli, B., Machado, M.E., Corbelini, V.A., Caramão, E.B.; Caracterizacao preliminar do biooleo obtido na pirolise da torta residual do tabaco. Em: *3º Congresso Analítica Latin America*, 2013, São Paulo, Brasil. Apresentação oral, apresentação de pôster e resumo estendido.
- Freitas, L.S., Nascimento, J.S., Gomes, G.M., Santos, R. M., Onorevoli, B., Caramao, E.B.; Caracterização do bio-óleo proveniente da pirólise rápida semente de mangaba. Em: *XIV*

Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas (COLACRO), 2012, Florianópolis, Brasil. Apresentação de pôster e publicação em Livro de Resumos.

- Onorevoli, B., Jesus, A.A., Dariva, C., Franceschi, E., Caramão, E.B.; Produção de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) de óleo de semente de crambe através da transesterificação supercrítica. Em: *XIV Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas (COLACRO)*, 2012, Florianópolis, Brasil. Apresentação de pôster e publicação em Livro de Resumos.

- Onorevoli, B., Machado, M.E., Jacques, R.A., Caramao, E.B.; GC×GC/TOF-MS study of the bio oil from the pyrolysis of the residue of the oil extraction from crambe abyssinica seeds. In: *36th International Symposium on Capillary Chromatography and 9th GCxGC Symposium*, 2012, Riva Del Garda, Itália. Apresentação de pôster e publicação em Livro de Resumos.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	Pág ix
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	xv
RESUMO	1
ABSTRACT	2
1. INTRODUÇÃO	4
1.1 OBJETIVO GERAL	6
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1 TABACO	8
2.1.1 Tabaco energético	11
2.2 BIOMASSA	13
2.3 PIRÓLISE	16
2.3.1 Bio-óleo	17
2.3.2 Resíduo Sólido da Pirólise (biochar)	18
2.4 SEPARAÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS DO BIO-ÓLEO DE TABACO ENERGÉTICO	19
2.4.1 Extração Ácido-Base	20
2.4.2 Cromatografia de Coordenação Organometálica–Coluna de fracionamento com Cloreto de Ferro III e Chromosorb W	21
2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE	22
2.5.1 Análise Elementar - Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)	22
2.5.2 Teor de Cinzas	22
2.5.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	23
2.5.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	23
2.5.5 Poder Calorífico Superior (PCS)	24
2.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	25
2.5.7 Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP – OES)	25
2.5.8 Isotermas de Adsorção de Nitrogênio – Brunnauer Emmet Teller (BET)	26
2.5.9 Difração de Raios-X (DRX)	27
2.5.10 Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios-X (XPS)	27
2.5.11 Métodos Cromatográficos: Cromatografia Gasosa	28
2.5.11.1 Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas (GC/qMS)	28

2.5.11.2 Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente (GC×GC)	28
2.5.11.3 Identificação por índice de retenção	30
2.6 POSSÍVEIS APLICAÇÕES DA BIOMASSA E BIOCHAR	31
3. EXPERIMENTAL	35
3.1. AMOSTRAS	36
3.2 PIRÓLISE	36
3.3 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA SÓLIDA ANTES E DEPOIS DA PIRÓLISE (BIOCHAR)	37
3.3.1 Análise elementar (CHN)	38
3.3.2 Teor de cinzas	38
3.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	39
3.3.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	39
3.3.5 Poder Calorífico Superior (PCS)	39
3.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40
3.3.7 Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)	40
3.3.8 Isotermas de Adsorção de Nitrogênio – Brunauer Emmet Teller (BET)	40
3.3.9 Difração de Raios-X (DRX)	41
3.3.10 Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios-X (XPS)	41
3.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO OBTIDO PIRÓLISE DA TORTA RESIDUAL DA SEMENTE DE TABACO ENERGÉTICO	41
3.4.1 Separação dos compostos nitrogenados	41
3.4.1.1 Extração Ácido-base	42
3.4.1.2 Cromatografia de Coordenação em Coluna com Cloreto de Ferro III e Chromosorb W	42
3.4.2 Análise cromatográfica do bio-óleo e das frações	43
3.4.2.1 Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/qMS)	43
3.4.2.2 Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente acoplada a Espectrometria de Massas com Analisador Quadrupolar (GC×GC/qMS)	44
3.4.2.3 Identificação em GC×GC/qMS usando Índices de Retenção	45
3.5 TESTES DE APLICAÇÃO DO BIOCHAR	45
3.5.1 Ativação do biochar para uso como adsorvente	46
3.5.2 Testes de aplicação do biochar como carga em artefatos de borracha	46
3.5.2.1 Obtenção da Mistura	47
3.5.2.2 Vulcanização e Ensaio no Tensiômetro	47
4. RESULTADOS	50
4.1 PIRÓLISE DA TORTA RESIDUAL DA EXTRAÇÃO DA SEMENTE DE TABACO	50
4.2 PRIMEIRA PARTE: ESTUDO DA BIOMASSA E DO BIOCHAR	51

4.2.1 Análise Elementar (CHN), Teor de Cinzas e Poder Calorífico Superior	51
4.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)	53
4.2.3 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)	55
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57
4.2.5 Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP – OES)	59
4.2.6 Isotermas de Adsorção de Nitrogênio – Brunauer Emmet Teller (BET)	61
4.2.7 Difração de Raios X (DRX)	62
4.2.8 Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios-X (XPS)	64
4.2.9 Teste de aplicação como carga em artefatos de borracha	65
4.3. SEGUNDA PARTE: ESTUDO DO BIO-ÓLEO E FRAÇÕES	66
4.3.1 Rendimentos da extração ácido-base e da coluna de FeCl ₃ e Chromosorb W	66
4.3.2 Caracterização Cromatográfica do Bio-Óleo e das Frações	67
4.3.2.1 Cromatografia Gasosa monodimensional com Detector de Espectrometria de Massas (GC/qMS)	67
4.3.2.1.1 Bio-óleo e Extração Ácido-Base	67
4.3.2.1.2 Coluna de fracionamento com Chromosorb W e FeCl ₃	74
4.3.2.2 Cromatografia Gasosa Bidimensional Agravante com Detector de Espectrometria de Massas e Analisador Quadrupolar (GC×GC/qMS)	81
4.4 RESUMO DOS RESULTADOS	87
5. CONCLUSÕES	91
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	93
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
ANEXO	116

LISTA DE FIGURAS

	Pag.	
Fig. 1	Estrutura química da nicotina [(S)-3-(1-metil-2-pirrolidinil)piridina]	8
Fig. 2	Sementes de tabaco energético	12
Fig. 3	Distribuição da Oferta Interna de Energia (OIE) no Brasil, em 2013.	15
Fig. 4	Fluxograma envolvendo técnicas utilizadas para a caracterização da torta residual da semente de tabaco energético e a dos produtos líquido e sólido provenientes da pirólise.	35
Fig. 5	Reator e forno de pirólise. a) Partes do reator de quartzo: I) Parte externa (entrada do gás inerte), II) Compartimento onde fica a amostra, III) Compartimento do termopar; b) Reator de quartzo; c) Esquema completo do forno de pirólise.	35
Fig. 6	Sistema de fracionamento do bio-óleo, de acordo com a sequência de frações, sendo a) hexano, b) solução de 99% hexano e 1% propilamina, c) éter etílico.	43
Fig. 7	Rendimentos em massa (%) dos produtos originados da pirólise da torta residual da semente de tabaco, nas seguintes condições otimizadas: aquecimento de 100°C.min ⁻¹ , até 700°C (10 min). Fluxo de N ₂ =1 L.min ⁻¹ .	50
Fig. 8	Curva termogravimétrica da torta residual da semente de tabaco, antes da pirólise, com as regiões de perda de massa registradas.	54
Fig. 9	Análise termogravimétrica da lignina e celulose, adaptada de Wang et al., 2011	55
Fig. 10	Espectros obtidos na análise de infravermelho para a torta residual da semente de tabaco (biomassa) (a), o bio-óleo obtido após processo de pirólise (b) e o biochar também proveniente da pirólise (c).	56
Fig. 11	Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da torta residual da semente de tabaco (biomassa) (a), do biochar (b) e das cinzas (material incinerado em mufla) (c), a diferentes ampliações (aumento de 250 e 2500 vezes, na esquerda e direita, respectivamente).	58
Fig. 12	Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do biochar da torta residual da semente de tabaco energético, após o processo de ativação, em diferentes ampliações (aumento de 500, à esquerda e 15000 vezes, à direita).	59
Fig. 13	Isoterma de adsorção de N ₂ para o Biochar Ativado (B1), através do método BET.	61
Fig. 14	Distribuição de microporos através (a) do método BJH (Barret, Joyner e Halenda) para o Biochar Ativado (B1), de acordo com Horvath & Kawazoe, e (b) DFT (Teoria de Densidade Funcional), para o Biochar Ativado (B1).	62
Fig. 15	Gráfico com os dados de Difração de Raios-X para o biochar da torta residual da semente de tabaco energético (0° < 2θ < 60°)	63
Fig. 16	Espectro de XPS de varredura (SCAN) do resíduo sólido obtido pela pirólise da torta residual da semente de tabaco energético (a); Região do Espectro de XPS para C 1s (b)	64

	e Região do Espectro de XPS para N 1s (c)	
Fig. 17	Curva de Tensão versus deformação para os corpos de prova de borracha SBR pura, com adição do negro de fumo e com a adição de biochar, nas mesmas concentrações (20% em massa).	65
Fig. 18	Rendimentos em massa (%) dos produtos originados dos dois fracionamentos aplicados ao bio-óleo anidro proveniente da pirólise da torta residual da semente de tabaco.	66
Fig. 19	Cromatograma do Íon Total (GC/qMS modo SCAN) para a amostra de bio-óleo obtido da pirólise da torta residual da extração da semente de tabaco energético.	67
Fig. 20	Cromatograma do Íon Total (GC/qMS modo SCAN) para as frações (a) básica, e (b) ácida provenientes da extração ácido-base aplicada ao bio-óleo.	68
Fig. 21	Resumo dos resultados qualitativos e semi-quantitativos para a análise cromatográfica monodimensional do bio-óleo e das frações ácida e básica; em relação ao nº de picos (a) e porcentagem em área (b).	72
Fig. 22	Compostos majoritários nas amostras de bio-óleo, fração ácida e fração básica conforme a análise cromatográfica monodimensional.	73
Fig. 23	Cromatograma do Íon Total (GC/qMS modo SCAN) das frações obtidas da coluna de fracionamento com Chromosorb W/FeCl ₃ (a) Fração 1; (b) Fração 2; e (c) Fração 3.	75
Fig. 24	Resumo dos resultados qualitativos e quantitativos para a análise cromatográfica monodimensional das frações obtidas da coluna de fracionamento com Chromosorb W/FeCl ₃	80
Fig. 25	Compostos majoritários nas frações obtidas da coluna de fracionamento com Chromosorb W/FeCl ₃ conforme a análise cromatográfica monodimensional.	80
Fig. 26	Diagramas bidimensionais do Bio-óleo (a), da Fração Básica (b) e Fração 3 (c) da torta residual da semente de tabaco energético por GC×GC/qMS.	82
Fig. 27	Compostos majoritários encontrados no extrato alcalino do bio-óleo, da fração básica e da fração 3, no processo de análise por GC×GC/qMS.	84
Fig. 28	Distribuição das classes de compostos do bio-óleo do tabaco energético e na fração 3 do fracionamento com cromosorb W e FeCl ₃ (a) porcentagem de volume do pico e (b) porcentagem de número de picos, confirmados através do LTPRI.	85

LISTA DE TABELAS

	Pag.
Tab. I Composições de SBR com os diferentes agentes e aditivos.	47
Tab. II Resultados da Análise Elementar (CHN), Teor de Cinzas e Poder Calorífico Superior para a biomassa original e produtos da sua pirólise.	51
Tab. III Perdas de massa verificadas pela análise termogravimétrica com a torta residual da extração da semente de tabaco energético.	54
Tab. IV Determinação dos metais totais da torta residual da semente de tabaco energético (biomassa) e do biochar originado do processo de pirólise.	60
Tab. V Identificação tentativa dos compostos da região cristalina do biochar proveniente da pirólise do tabaco energético, através do banco de dados <i>Crystallographica Search-Match Version 3,0,1,1</i> .	63
Tab. VI Identificação tentativa qualitativa e semi-quantitativa (através da área %) dos constituintes do bio-óleo da torta residual da semente de tabaco e das frações ácida e básica obtidas por extração ácido-base, conforme cromatogramas das Figuras 16 e 17 .	68
Tab. VII Identificação tentativa qualitativa e semi-quantitativa (através da área %) dos constituintes do bio-óleo da torta residual da semente de tabaco e das frações obtidas da coluna de fracionamento com Chromosorb W/FeCl ₃ , de acordo com a Figura 20 .	76
Tab. A1 Identificação dos compostos presentes na amostra de bio-óleo da torta residual da semente de tabaco energético analisada por GC × GC/qMS.	116
Tab. A2 Identificação dos compostos presentes na Fração Básica do bio-óleo da torta residual da semente de tabaco energético, obtido pela extração ácido-base, analisada por GC × GC/qMS.	121
Tab. A3 Identificação dos compostos presentes na Fração 3 do bio-óleo da torta residual da semente de tabaco energético, obtida pela coluna de fracionamento com Chromosorb W/FeCl ₃ , analisada por GC × GC/qMS.	123

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

¹D – Primeira dimensão

²D – Segunda dimensão

1D-GC – Cromatografia Gasosa Monodimensional - do inglês “*One-Dimensional Gas Chromatography*”

¹tR – Tempo de retenção na primeira dimensão

²tR – Tempo de retenção na segunda dimensão

ASTM – American Society for Testing and Materials

BC-RCETS - biochar obtido na pirólise da RCETS - do inglês “*Biochar from Residual cake of energetic tobacco seeds*”

BET- Brunauer, Emmet & Teller

BJH - Barret, Joyner & Halenda

BO – Bio-óleo

BS EN- British Standard European Norm

CHN - Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

CIENTEC – Fundação de Ciência e Tecnologia

DCM – Diclorometano

DFT - Teoria de Densidade Funcional – do inglês “*Density Functional Theory*”

DRX- Difração de Raios-X

FID – detector por Ionização em Chama – do inglês “*Flame Ionization Detector*”

GC×GC - Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente - do inglês “*Comprehensive Two-Dimensional Gas Spectrometry*”

GC×GC/qMS - Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente acoplada à Espectrometria de Massas com Analisador Quadrupolar - do inglês “*Comprehensive Two-Dimensional Gas Spectrometry/Quadrupole Mass Spectrometry*”

GC×GC/TOFMS- Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente acoplada à Espectrometria de Massas com Analisador por Tempo de Vôo - do inglês “*Comprehensive Two-Dimensional Gas Spectrometry/Time-of-Flight Mass Spectrometry*”

GC/MS – Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas - do inglês “*Gas Chromatography/Mass Spectrometry*”

ICP-OES - Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente – do inglês “*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*”

IQ-UFRGS - Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

IR - Espectroscopia no Infravermelho - do inglês “*Infrared Spectroscopy*”

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada – do inglês “*International Union of Pure and Applied Chemistry*”

LD – Limite de Detecção

LLE – Extração Líquido-Líquido – do inglês “*Liquid-Liquid Extraction*”

LTPRI – Índice de Retenção por Programação Linear de Temperatura - do inglês “*Linear Temperature Programmed Retention Index*”

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

m/z – Razão massa/carga

NF – Negro de Fumo

NIST – *National Institute of Standards and Technology*

Phr – Partes por cem de borracha – do inglês “*parts per hundred rubber*”

PCS – Poder Calorífico Superior

qMS – detector de Espectrometria de Massas Quadrupolo - do inglês “*Quadrupole Mass Spectrometry Detector*”

RCETS - Torta residual da semente de tabaco energético - do inglês “*Residual cake of energetic tobacco seeds*”

R_T – Tempo de Retenção – do inglês “*Retention Index*”

SBR – Borracha de Butadieno/Estireno – do inglês “*Styrene-Butadiene Rubber*”

S/N – sinal/ruído - do inglês “*Signal/Noise*”

TGA – Análise Termogravimétrica – do inglês “*Thermogravimetric Analysis*”

TIC – Cromatograma do Íon Total - do inglês “*Total Ion Current Chromatogram*”

XPS - Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios-X – do inglês “*X-ray Photoelectron Spectroscopy*”

RESUMO

O tabaco energético é uma opção alternativa ao tabaco convencional e tem como principal característica a fácil adaptação aos solos improdutivos, além de ser praticamente isento de nicotina. O principal foco das pesquisas com tabaco energético está no uso das sementes para a obtenção do óleo com vistas à produção de biodiesel, tendo como subproduto a torta residual da prensagem. Neste trabalho foi realizado o estudo da pirólise da torta residual do processo de prensagem para a extração de óleo da semente de tabaco energético. A torta residual foi submetida à pirólise em leito fixo com fluxo de nitrogênio, gerando bio-óleo, gases e biochar. Os principais produtos (bio-óleo e biochar) foram detalhadamente estudados. No bio-óleo, através da análise por cromatografia gasosa, foram encontrados compostos de grande importância para a indústria química e farmacêutica, como o fenol, o guaiacol e grande teor de compostos nitrogenados, em especial as piridinas. A biomassa e o biochar foram caracterizados por diversas técnicas (análise elementar, poder calorífico, teor de cinzas, ICP-OES, FT-IR, etc) e o biochar foi testado para uso como adsorvente, carga para borrachas, fertilizantes, etc. O resultado mais promissor foi para uso como adsorvente, após a ativação do biochar. Tanto a biomassa quanto os produtos de pirólise apresentaram compostos nitrogenados, assim podendo isolá-los, no caso do bio-óleo, para futuras aplicações, como em fármacos (piridinas) e pesticidas (nitrilas).

ABSTRACT

Energetic tobacco is an alternative to conventional tobacco and its main feature is the easy adaptation to unfertile lands beside that it is practically free of nicotine. The energetic focus of research is in the use of tobacco seeds for obtaining oil for producing biodiesel. From this process results a byproduct that is the residual cake from the pressing. In this work, this residual cake was studied through pyrolysis in a fixed bed reactor with nitrogen flow, producing bio-oil, gas and biochar. The main products (bio-oil and biochar) were characterized in detail. In the bio-oil, important industrial feedstocks were identified by comprehensive two-dimensional gas chromatography, as phenols, guaiacols and N-compounds, with recognized use in the chemical and pharmaceutical industry. The biochar and biomass were characterized by some solid-state techniques (porosity, elemental analysis, ash content, presence of metals, thermogravimetric analysis and infrared spectroscopy). Biochar was subjected to some tests for use as adsorbent, charge for rubber or fertilizers. Its most promising result was for use as adsorbent after activation of biochar. The biomass and its pyrolysis products showed nitrogenous compounds, thus being able to isolate them, in the case of bio-oil, for further applications, such as drugs (pyridines) and pesticides (nitriles).

1 INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Devido à crise energética e às questões ambientais, torna-se cada vez mais importante a utilização de recursos renováveis como fontes de energia ou combustíveis alternativos em substituição aos fósseis. Uma alternativa é o emprego da biomassa, que pode ser obtida de diversas fontes, desde resíduos vegetais a resíduos sólidos urbanos. Estudos indicaram que até o final do século 21, entre 10 a 20% de toda a energia utilizada pela humanidade será de fontes renováveis ¹.

A biomassa pode ser definida como toda matéria orgânica, de origem animal, vegetal ou de micro-organismos, que seja suscetível a se transformar em bioenergia. A partir da biomassa, podem ser obtidos produtos orgânicos ou inorgânicos de alto valor agregado, gerados por processos de degradação térmica. A pirólise pode ser definida como um processo físico-químico realizado em condições não oxidativas, a altas temperaturas (geralmente entre 500 e 1000°C), gerando produtos líquidos (bio-óleo), sólidos (carvão e cinzas) e gasosos (voláteis) ^{2,3}.

Diversas fontes de biomassa visando à obtenção de biocombustíveis vêm sendo exploradas, um exemplo bem consolidado no Brasil é a obtenção de etanol a partir da cana-de-açúcar ⁴. Outras matérias-primas como beterraba, mandioca e batata doce e tabaco vem sendo estudadas devido às suas características favoráveis como adaptação em solos de baixa fertilidade, ciclo de produção curto e também pouco poluente uma vez que não há necessidade de queima para a colheita.

A planta de tabaco tem uma grande quantidade de pequenas sementes, além de folhas. Ao contrário de folhas de tabaco, as sementes geralmente não são recolhidas a partir dos campos e não são produtos comerciais. O tabaco é rico em compostos nitrogenados ⁵⁻⁷, o que é um diferencial a ser explorado.

O tabaco energético é uma planta geneticamente modificada, com o aumento de tamanho de suas sementes. Ainda é pouco conhecida no Brasil, mas de grande importância devido à sua semente ser rica em óleo e praticamente livre da presença de nicotina ^{8,9}. O plantio dessa planta foi iniciado na Itália em 1990, objetivando a produção de óleo, a partir da extração das sementes, para a produção de biodiesel ou bio-querosene e a torta residual para ração animal. No Brasil, o cultivo iniciou recentemente na cidade de Santa Cruz do Sul visando à plantação no solo onde ocorreu a produção do tabaco (usado na produção de cigarros) ¹⁰.

Os estudos desenvolvidos até o momento visam à produção de óleo a partir da semente do tabaco energético através da extração por prensagem ¹¹. Neste processo, gera-se um resíduo chamado de “torta residual”, o qual representa um volume significativo e não tem um destino adequado. Tendo em vista o atual apelo ao uso de energias renováveis, uma possibilidade para a torta residual pode ser a utilização como fonte de biomassa para o processo de pirólise, objetivando a obtenção de produtos de maior valor agregado. Para tal, a caracterização de todos os produtos obtidos no processo faz-se necessária, como também explorar a aplicação de seus principais constituintes, que são na maioria compostos nitrogenados. Até o momento não foram encontrados relatos de pirólise utilizando o tabaco energético como biomassa.

A completa caracterização das sementes e dos produtos de sua pirólise é de grande importância, tendo como objetivo posterior a prospecção de possíveis aplicações.

Diferentes técnicas analíticas devem ser usadas para a caracterização dos principais produtos da pirólise: sólidos (biochar) e líquidos (bio-óleo).

Para a biomassa original e o biochar da pirólise há alguns tipos de técnicas como Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN), Espectroscopia no Infravermelho (IR), Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), Difração de Raios-X (DRX), com o objetivo de caracterizar a amostra. Há outros tipos de análise, como Poder Calorífico Superior, com o objetivo de determinar o poder combustível; a Análise Termogravimétrica (TGA), com o objetivo de observar a decomposição térmica da amostra; a Isoterma de Adsorção de Nitrogênio, medindo o potencial como adsorvente; e, Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios-X (XPS), para analisar estrutura química da superfície do material ^{12,13}.

O bio-óleo é normalmente uma mistura complexa que contém centenas de compostos, incluindo fenóis, álcoois, aldeídos, ésteres, cetonas e hidrocarbonetos ¹⁴. Devido à sua complexidade, a utilização de técnicas cromatográficas de alta resolução, principalmente associadas à espectrometria de massas, como a Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas (GC/MS), são fundamentais para a caracterização das amostras. A cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC) vem ganhando destaque para análise de bio-óleos. Devido à separação bidimensional, um aumento significativo da resolução cromatográfica é alcançado, o que é crucial para a identificação e quantificação de misturas complexas ¹⁵.

1.1 OBJETIVO GERAL

Realizar a pirólise da torta residual da semente de tabaco energético e caracterizar o bio-óleo e o biochar gerados, a fim de avaliar possíveis usos alternativos desses produtos, principalmente explorando, no caso do bio-óleo, os compostos nitrogenados que são o principal diferencial desta biomassa, em relação às demais biomassas comumente usadas.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a torta residual da semente de tabaco energético (biomassa), proveniente da prensagem na obtenção do óleo vegetal, por Análise Elementar (CHN), Análise Termogravimétrica (TGA), Espectroscopia no Infravermelho (IR), Poder Calorífico Superior (PCS), Teor de Cinzas, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES);

- Realizar a pirólise da torta residual da semente de tabaco energético;

- Caracterizar o produto líquido (bio-óleo) da pirólise por Análise Elementar (CHN), Espectroscopia no Infravermelho (IR), Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas (GC/MS) e por Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente acoplada à espectrometria de massas com Analisador Quadrupolar (GC×GC/qMS).

- Caracterizar o biochar da pirólise da torta residual da semente de tabaco por Análise Elementar (CHN), Espectroscopia no Infravermelho (IR), Poder Calorífico Superior (PCS), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), Isotermas de Nitrogênio (BET), Difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS).

- Separar os compostos nitrogenados do bio-óleo proveniente da pirólise, através de duas técnicas diferentes: extração ácido-base e coluna de fracionamento com cloreto de ferro III e Chromosorb W; compará-las e identificar os compostos por Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas (GC/MS) e por Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente acoplada à Espectrometria de Massas com Analisador Quadrupolar (GC×GC/qMS).

- Investigar possíveis aplicações para o biochar obtido na pirólise da torta residual da semente de tabaco, ativação da porosidade do biochar para uso como adsorvente, para aplicações em solo e como carga para borracha.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TABACO

O tabaco é uma planta, de nome científico *Nicotiana tabacum L.*, pertencente à família Solanaceae, cultivada para fins comerciais em grande parte do mundo para a produção de cigarros e charutos. Sua planta é cultivada em vários países, como na Turquia, Macedônia, Índia, Rússia e em países da América do Norte e América do Sul. A planta é comumente cultivada para a coleta de folhas. A sua semente contém aproximadamente 30-40% de óleo, sendo desse percentual, 69-75% correspondente ao ácido linoléico ¹⁶.

A folha de tabaco é a parte utilizada da planta e é empregada na produção de cigarros e sua composição é rica em alcalóides, de compostos como a nicotina [(S)-3-(1-metil-2-pirrolidinil)piridina], que é uma substância de efeito estimulante e cancerígena. A estrutura da nicotina está apresentada na **Figura 1** ¹⁷.

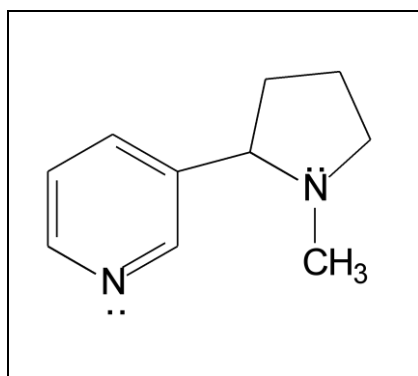


Figura 1: Estrutura química da nicotina [(S)-3-(1-metil-2-pirrolidinil)piridina] ¹⁷.

No Brasil, o tabaco é conhecido desde 1890, quando os indígenas o utilizavam para fins medicinais e em rituais religiosos e havia uma pequena produção de fumos para atender a demanda interna e a exportação à Europa ¹⁸.

Um dos mais importantes acontecimentos do setor fumageiro ocorreu em 1903, quando teve início a industrialização de cigarros no Rio de Janeiro. Porém, foi a partir da década de 70 que a fumicultura teve um aumento significativo na região sul do Brasil, principalmente no estado do Rio Grande do Sul. Com produção em mais de 125 países, o Brasil consolidou-se como o maior exportador de tabaco do mundo desde 1993, e como o segundo maior produtor da cultura, ficando atrás apenas da China ¹⁸⁻²⁰.

Apesar de ser uma planta não alimentícia, a cultura do tabaco apresenta relevância econômica, pois da produção de 692 mil toneladas registrada na safra 2014/15, mais de 85%

foi destinada ao mercado externo. Em 2015, o tabaco representou 1,14% do total das exportações brasileiras, com US\$ 2,19 bilhões embarcados. O principal mercado brasileiro neste período foi a União Europeia com 43% do total dos embarques de 2015, seguida pelo Extremo Oriente (25%), América do Norte (11%), Leste Europeu (8%), África/Oriente Médio (7%) e América Latina (6%) ²¹. Em 2014, 108,6 mil toneladas de fumo foram vendidas para outros países pela Souza Cruz ²⁰. Entretanto, ocorre que esses ganhos vêm acompanhados de prejuízos sociais e ambientais. Isso porque a produção de tabaco leva à prática da monocultura. A monocultura é o plantio extensivo de um único vegetal ⁸ trazendo desvantagens ambientais, pois exaure o solo com o tempo e reduz a biodiversidade. As desvantagens sociais ocorrem porque reduz o uso da mão-de-obra no campo e afugenta as populações rurais.

Outro problema, de origem social, é o impacto do fumo na saúde humana. Ainda morrem no país cerca de 200 mil pessoas por ano, devido ao consumo de tabaco ²². A fumaça do cigarro é uma mistura de aproximadamente 4.720 substâncias tóxicas diferentes; que se constitui de duas fases fundamentais: a fase particulada e a fase gasosa. A fase gasosa é composta por monóxido de carbono, amônia, cetonas, formaldeído, acetaldeído, acroleína, entre outros. A fase particulada contém nicotina e alcatrão. Essas substâncias tóxicas atuam sobre os mais diversos sistemas e órgãos, sendo o câncer de pulmão o tipo de câncer que mais mata homens no Brasil, e a segunda causa de morte por câncer entre as mulheres ²³. Além do câncer de pulmão, o tabagismo causa diversas doenças, principalmente as cardiovasculares tais como a hipertensão, o infarto, a angina e o derrame cerebral ²⁴. Portanto, em se mantendo a cultura do tabaco, faz-se necessário definir outros usos para ele. A semente de tabaco pode ser uma opção para bioenergia. Apesar de pequenas, as sementes de tabaco se apresentam em grande quantidade no miolo das flores, e cerca de 30% destas sementes é constituído de óleo, sendo um destino tecnológico e ambientalmente correto para esta planta ^{25,26}.

Pelos motivos supracitados, a cultura do tabaco tem sido reduzida. O Brasil depositou na ONU a ratificação da *Convenção-Quadro para o Controle do Tabaco*, instituída pela Organização Mundial de Saúde (OMS). Dessa forma, pode usufruir de apoio internacional, técnico e financeiro para o fortalecimento de uma política agrícola de alternativas ao fumo, beneficiando as 200 mil famílias brasileiras que dependem de plantação de tabaco ²⁷.

Devido ao aumento do número de áreas degradadas e inférteis, necessita-se de culturas alternativas ao cultivo do tabaco. Os dados citados anteriormente ilustram essa necessidade. Nesse contexto, insere-se a pesquisa e aplicação em grande escala da produção do tabaco energético.

A semente de tabaco, semelhante a outros recursos biológicos lignocelulósicos, tem em sua composição celulose, hemicelulose e lignina ²⁸. Dessa forma, uma alternativa viável poderia ser a pirólise, gerando bioprodutos de alto valor agregado, tais como bio-óleo, gás combustível e carbono sólido. Entretanto, o alto teor de nicotina presente pode inviabilizar esse processo além de não representar uma solução para a demanda de áreas cultivada inférteis. Quando a quantidade de nicotina é superior a 500 mg.kg⁻¹ (peso seco), é considerado como resíduo industrial perigoso ^{29,30}.

Pütün et. al (2007) fizeram uma comparação entre a pirólise lenta (7°C.min⁻¹) e rápida (300°C.min⁻¹) de amostras de resíduo de tabaco provenientes do norte do Peru, previamente secas e moídas (entre 0,425 mm e 0,85 mm), em diferentes temperaturas (400–700°C) caracterizando os produtos obtidos por diversas técnicas, entre as quais algumas das usadas no presente estudo (espectroscopia de infravermelho, análise elementar e cromatografia gasosa). Na análise por cromatografia gasosa, o bio-óleo obtido por pirólise lenta apresentou 19% de compostos alifáticos, 26% de aromáticos e 55% de compostos polares, enquanto o bio-óleo obtido por pirólise rápida apresentou 20% de compostos alifáticos, 27% de aromáticos e 53% de compostos polares. Pela análise elementar (CHN), observou-se uma maior quantidade de nitrogênio no bio-óleo (3,02 %) e no biochar (3,21%) obtidos pela pirólise rápida, do que na pirólise lenta (2,28% para os dois produtos). Nos espectros de infravermelho dos bio-óleos, os quais foram semelhantes, houve a presença de bandas relacionadas aos grupos dos fenóis, álcoois, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos lineares, cetonas e aldeídos ³¹.

Cardoso et. al (2013) estudaram a influência da temperatura (de 400 a 700°C) e a adição sais inorgânicos como catalisadores (ZnCl₂ e MgCl₂), de 0 a 10%, sobre a distribuição dos produtos gerados a partir da pirólise de resíduo industrial do caule de tabaco da Souza Cruz (Uberlândia, MG). A pirólise flash foi realizada em um pirolizador acoplado ao GC/MS, utilizando gás hélio, com uma taxa de aquecimento de 20°C.ms⁻¹. Na maioria dos experimentos foram encontrados compostos fenólicos, e as melhores temperaturas foram as de 500, 600 e 700°C, nas quais foram encontrados um maior número de fenóis, furfural e nicotina. A 600 e 700°C encontraram maiores teores de nicotina e com os aditivos inorgânicos houve maior quantidade de hidrocarbonetos. Com o aumento da temperatura, aumentou a quantidade do composto 4-penten-1-ol, que é um álcool importante para uso industrial, utilizado como um componente de aromas, medicamentos, produtos agrícolas e polímeros ³²

2.1.1 Tabaco Energético

Há uma grande importância socioeconômica no plantio do tabaco, a qual sempre foi associada à indústria de fumo. Atualmente, procura-se uma nova alternativa para o uso do tabaco, que se aplique à bioenergia. Isto abrirá um leque de oportunidades, tanto para a agricultura familiar, quanto para a indústria de biocombustíveis.

Tabaco energético, uma variedade do tabaco *Solaris* desenvolvida em um laboratório na Itália^{33,34}, é a denominação de um tipo de tabaco modificado geneticamente, a qual possui níveis muito baixos de nicotina, tendo como foco o uso para fins de energia. Utiliza-se o óleo extraído de suas sementes, maiores e em maior quantidade que as do tabaco convencional³³. O seu uso foi iniciado na Itália, em 1990, na empresa Plantechno¹⁰.

Desde 2003, uma empresa italiana sediada em Parma, a Idroedil, produziu e aprimorou o tabaco energético. Ela foi criada nos anos 70, com a finalidade de gestão de resíduos e produção de energia de fonte renovável. Em 2007, essa Empresa, junto com a Plantechno criaram a Sunchem, passando da escala de testes para a escala mundial. No Sul do Brasil, a Sunchem escolheu a M&V Participações, para se associar e disseminar a cultura do tabaco energético, formando a Sunchem South Brazil¹⁰. Através de estudos, concluiu-se que as sementes têm um melhor potencial para este fim, ao contrário do fumo, do qual se utiliza apenas as folhas. Sua plantação pode ser realizada em solos pobres, podendo ser uma excelente alternativa para substituir àquele no qual teve o cultivo do tabaco destinado às fumageiras^{33,34}. Os agricultores dependentes da produção de tabaco (quase um milhão de pessoas) podem reaproveitar este solo “contaminado”, como também em áreas adjacentes. Portanto, o Ministério da Agricultura inseriu o tabaco energético no programa de diversificação da lavoura de fumo, iniciado em parceria com a Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC), em Santa Cruz, Rio Grande do Sul. Além do estímulo à pesquisa, o tabaco energético é apoiado por iniciativas do governo estadual que busca atrair investimentos para a região fumageira do Rio Grande do Sul¹⁰.

A semente de tabaco energético é rica em óleo (30% - 34%), comparada a outras oleaginosas³³⁻³⁵. Através da análise por cromatografia gasosa, os principais constituintes identificados no óleo foram o ácido linoleico (18:2), ácido oleico (18:1) e ácido palmítico (16:0). Este óleo não comestível pode ser utilizado para a produção de biodiesel³⁵⁻³⁷. Uma foto com exemplos de sementes de tabaco energético está apresentada na **Figura 2**³⁸.



Figura 2: Sementes de tabaco energético ³⁸.

O óleo extraído também pode ser utilizado como bioquerosene para aviação. Uma patente foi desenvolvida na Itália e está sendo estendida em nível internacional, atualmente em negociação com diferentes países. Essa patente já foi concedida em 38 países, entre os quais: Estados Unidos, África do Sul, países da África Ocidental, Itália, Eurásia, etc ^{33,39}.

A torta residual, por sua vez, apresenta um rendimento de aproximadamente 65% após a extração do óleo por prensagem, e pode ser destinada para ração animal, adubo ou como biomassa para geração de energia ^{33,40,41}.

O óleo de semente de tabaco para a produção de biodiesel pode ser explorado para nichos de mercado específicos, como em veículos em cidades do interior ou tratores ^{10,36}. Além disso, as culturas oleaginosas não-comestíveis são de menor custo de cultivo, pois não são necessários cuidados intensivos para sustentar um elevado rendimento ¹⁶. Esta planta é cultivada da mesma forma que o tabaco normal, com a diferença que as florações não são podadas. Na colheita, o produtor corta o topo da planta, onde ficam as flores e as cápsulas cheias de semente. O tabaco energético produz de duas a três vezes mais cachos do que o tradicional. O corte do caule com as cápsulas e as flores pode ser feito três vezes na mesma safra, com intervalos de 60 a 90 dias. Um hectare pode render até 6 mil quilos de semente ⁴². Depois de colhidas, as cápsulas contendo as sementes (com cerca de meio grama cada) são abertas e secas ao sol. Portanto a cultura exige menos mão de obra que o tabaco tradicional, pois não precisa retirar secar e classificar as folhas ^{10,42}.

Em 2011, representantes da M&V Participações decidiram investir em uma lavoura piloto situada em Rio Pardo, Rio Grande do Sul, após uma rápida viagem à Itália para conhecer esse projeto. A primeira colheita aconteceu na propriedade de Nelson Tatsch, em Rio Pardo (RS), no distrito de Rincão del Rey ^{10,43}. No tabaco energético, que está sendo

plantado na região do Vale do Rio Pardo, foram realizados vários testes para avaliar a qualidade. O teor de óleo, nesta fase inicial do projeto, tem atingido rendimento de até 24%, superior ao valor encontrado para a soja ¹¹.

Porém, ainda há uma insegurança em relação à instabilidade do mercado de biocombustíveis no país e da renda que o fumo representa para os produtores. Conforme a Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil (Aprobio), o tabaco energético terá potencial comercial somente quando atingir 30 mil hectares ^{43,44}. Por enquanto, as sementes colhidas em Rio Pardo são destinadas para pesquisa na Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC). Em laboratório, alunos e pesquisadores trabalham na análise do óleo e na produção de biodiesel em escala piloto. A UNISC tem experimentos também para aproveitamento das folhas e do caule do tabaco para produção de etanol ⁴⁵.

Ainda não há estudos relacionados à pirólise da torta residual da semente de tabaco energético. Alguns grupos de pesquisa têm realizado a pirólise da semente do tabaco tradicional, conforme descrito no item anterior (*item 1.1*). Em tais estudos, o foco principal encontra-se na produção de bio-óleo. Entretanto, o biochar produzido nesse processo, merece atenção. Nesse sentido, Strezov e Sharma realizaram estudos de caracterização para posterior aplicação do resíduo na agricultura como nutriente e para uso como combustível na geração de energia para auto-sustentar o processo de pirólise ^{29,46}.

2.2 BIOMASSA

A reutilização de recursos renováveis como fontes de energia ou combustíveis alternativos em substituição a matérias-primas fósseis tem recebido muita atenção nos últimos anos. A transição de fontes de energia não renováveis para renováveis é principalmente devida à crise energética e a questões ambientais (por exemplo, o Aquecimento Global) ⁴⁷. O uso da Biomassa residual tem sido um dos recursos renováveis que tem despertado grande interesse da comunidade científica ⁴⁸.

A biomassa é basicamente formada por carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, sendo também possível encontrar enxofre e espécies inorgânicas em menor quantidade, dependendo de sua origem ^{49,50}. Os recursos de biomassa incluem vários materiais naturais e seus derivados, como as espécies lenhosas e herbáceas, resíduos de madeira, bagaço e palha de cana, resíduos agrícolas e industriais, resíduos de papel, resíduos de sólidos urbanos, serragem, grama, restos de alimentos processados, resíduos agrícolas, etc ⁵¹. Esses são os chamados combustíveis de segunda geração ⁵². A biomassa também contém compostos

inorgânicos que aparecem na forma de cinzas após o processo de queima ou pirólise. Os principais elementos encontrados nas cinzas são: Si, Ca, K, Fe, P, Al, Na e Mg⁵³.

A biomassa foi uma fonte de energia muito utilizada no século XVIII, de forma primitiva, pelas populações carentes da África, Ásia e parte da América Latina, que derrubavam as árvores para aquecer ambientes e cozinhar. Porém, depois da Revolução Industrial, e com o início do uso das máquinas a vapor, surgiu a importância do carvão como também do gás e do petróleo, que deu origem à gasolina e ao óleo diesel. Porém, no fim do século 20, tornou-se clara a necessidade de alternativas ao petróleo, fazendo ressurgir o estudo da biomassa, agora chamada de “biomassa moderna”, provinda de diversas fontes, com grande importância para o futuro, representando ao final do século 21, de 10 a 20% de toda a energia usada pela humanidade^{1,54}.

Devido à sua natureza renovável, ampla disponibilidade e biodegradabilidade, a biomassa é considerada, atualmente, uma das principais alternativas para a diversificação da matriz energética mundial, tendo em vista a necessidade de redução da dependência dos combustíveis fósseis. No Brasil, a Oferta Interna de Energia (OIE) em 2012 equivaleu a 2,1% da energia mundial e apresentou um acréscimo de 4,1% em relação ao ano anterior, ficando também acima do crescimento do PIB (0,9%). De acordo com dados levantados pelo Ministério de Minas e Energia, em 2013, as conseqüências desse incremento estiveram relacionadas ao consumo de energia em transporte (7,2%), ao consumo de eletricidade residencial e serviços (6,1%) e às perdas térmicas da geração termelétrica pública (48%). As fontes renováveis obtiveram participação de 42,4% na demanda total de energia de 2012, diante dos 44% verificados em 2011. A distribuição da oferta interna energética no Brasil está representada na **Figura 3**⁵⁵.

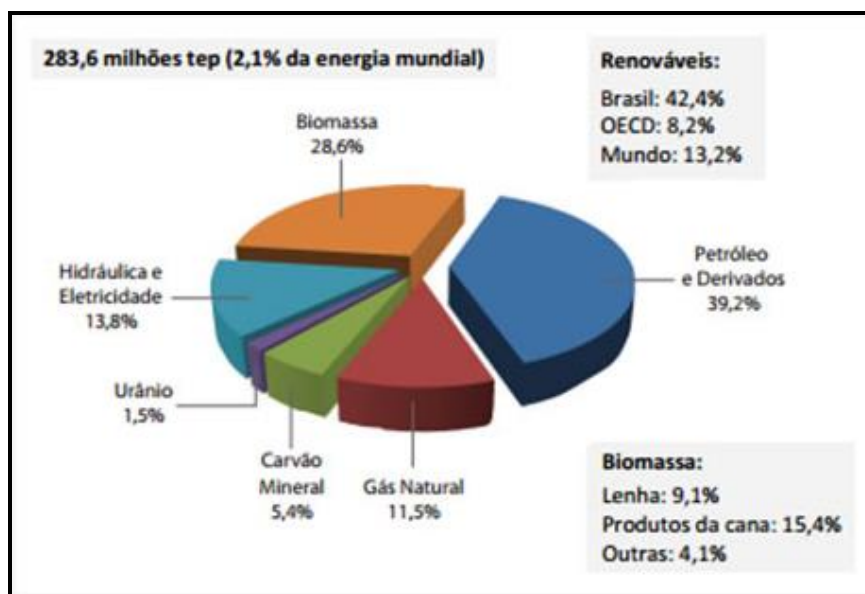


Figura 3: Distribuição da Oferta Interna de Energia (OIE) no Brasil, em 2013. Adaptada de Ministério de Minas e Energia: *Resenha Energética Brasileira*⁵⁵. (*tep = energia por unidade de petróleo*)

O fornecimento de energia a partir de recursos de biomassa não só aumenta a diversificação de combustível, mas também reduz a poluição atmosférica, devido ao fato de conter baixos teores de enxofre e metais pesados em comparação com os combustíveis fósseis, como o carvão. Cerca de 80 % do dióxido de carbono (CO₂) emitido na atmosfera é proveniente da queima de combustíveis fósseis. A energia renovável é uma alternativa para reduzir o efeito estufa, pois o uso de biocombustíveis permite que o ciclo do carbono seja completo, no qual o CO₂ é absorvido durante o processo de crescimento das plantas (através da fotossíntese) e liberado na combustão do biocombustível no motor^{3,56}.

A esse respeito, resíduos agrícolas contêm grandes quantidades de constituintes lignocelulósicos (ou seja, celulose, hemicelulose e lignina) e, assim, possuem alto conteúdo energético, podendo agregar valor para esses resíduos, os quais carregariam compostos orgânicos para o solo. Portanto, podem-se aumentar as fontes disponíveis de carbono para a produção de biomassa, variando de acordo com a região do país ou no mundo. Por exemplo, enquanto os Estados Unidos é o maior produtor mundial de milho e soja, a China é responsável pela maior produção de arroz. O Brasil, por outro lado é o maior produtor de cana-de-açúcar, além de outras diversas fontes provenientes de cada região do País, o qual possui uma das maiores biodiversidades do planeta^{3,57}.

A biomassa pode ser utilizada em processos termoquímicos, para a produção de biocombustíveis ou insumos químicos, tais como a pirólise.

2.3 PIRÓLISE

A pirólise é um processo que provoca a degradação da biomassa em atmosfera ausente de oxigênio, em altas temperaturas, produzindo os seguintes subprodutos: biochar rico em carbono (carvão) e em cinzas (originado da matéria que não volatiliza), gasoso (voláteis) e um líquido pirolenhoso denominado bio-óleo, com elevado teor de água.

O rendimento e as propriedades dos produtos dependem da natureza e do tamanho de partícula das matérias-primas, assim como o tipo de reator e as condições operacionais (temperatura do processo, taxa de aquecimento, tempo, tipo e quantidade de catalisador). Quando se aumenta a temperatura de pirólise, aumenta o rendimento de bio-óleo e de produto gasoso, mas diminui o rendimento de biochar⁵⁸⁻⁶¹. Em relação à taxa de aquecimento, geralmente quanto maior a taxa, maior o rendimento de bio-óleo. Isso pode ser associado à composição das biomassas lignocelulósicas^{29,59}. Durante o processo, as hemiceluloses são degradadas entre as temperaturas de 225 e 325°C, a celulose entre 305 e 375°C e a lignina entre 250 e 500°C⁶². A partir do processo de pirólise, as ligninas produzem metóxi-fenóis dos quais os monolignóis (guaiacol e siringol) são proeminentes. A celulose gera levoglucosano, levoglucosenona, furfural, furanos substituídos e várias moléculas pequenas que compreendem aldeídos e cetonas, que derivam da quebra da celulose e hemicelulose respectivamente⁶³.

Os principais tipos de pirólise existentes são: pirólise lenta, rápida, ultra-rápida (*flash*), catalítica e a vácuo. Para cada uma dessas, podem-se empregar reatores de leito fixo ou de leito fluidizado^{3,64,65}. Elas se diferenciam pela taxa de aquecimento, pela temperatura final do processo e pelo tempo de residência (tempo no qual o processo permanece após atingir a temperatura final)^{66,67}. Um fator importante é a biomassa ter pequenas dimensões de partículas (com menos de 2 – 3 mm), ou seja, obter uma maior área superficial para atingir maiores taxas de aquecimento da biomassa, conseqüentemente uma maior velocidade de aquecimento das partículas⁶¹. A pirólise rápida é uma opção que vem ganhando maiores proporções recentemente, devido à maior produção do bio-óleo para conversão de biomassa em combustíveis, que também pode ser uma fonte de compostos de elevado valor agregado. De acordo com a literatura, devido à viabilidade tecnológica no país, vários pesquisadores estão propondo e desenvolvendo processos de conversão termoquímica e catalítica de biomassa lignocelulósica, onde alguns destes processos já demonstraram potencial como alternativa para a produção de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos⁶⁸⁻⁷⁰.

Há estudos sobre o processo de pirólise de diversos tipos de materiais de origem vegetal. No entanto, poucas pesquisas têm sido feitas sobre a pirólise de tabaco ³⁰ e até o momento, não há estudos sobre a pirólise de tabaco energético e seus produtos, tanto em relação ao resíduo sólido (biochar) quanto ao produto líquido (bio-óleo).

2.3.1 Bio-óleo

O produto líquido da pirólise (bio-óleo ou óleo pirolítico) é uma microemulsão de cor marrom-escura, considerada uma mistura orgânica complexa, que contém em sua estrutura centenas de substâncias de diversos grupos químicos, que pode ser utilizada como combustível líquido ou como fonte de matéria-prima para produtos químicos ^{59,71}. Também possui uma fase aquosa ácida composta por ácido acético e fórmico, metanol, acetato de etila acetona, álcoois, acetaldeídos e fenóis dissolvidos ⁷².

A água é o componente mais abundante em bio-óleos. Ela resulta da umidade original em matérias-primas e das reações de desidratação que ocorrem durante o processo de pirólise. O conteúdo de água nos bio-óleos geralmente varia na faixa de 15 a 30% em peso, dependendo da umidade inicial das matérias-primas e das condições de pirólise. A presença de água tem efeitos antagônicos sobre o armazenamento e utilização de bio-óleos. Por um lado, ela facilita a separação de fases de bio-óleos, atrasa a ignição, e reduz as taxas de combustão durante o processo. Por outro lado, ajuda a reduzir a viscosidade e facilitar a atomização, aumentando a reatividade ⁷³.

O bio-óleo é um líquido reativo e instável, devido à sua alta concentração de oxigênio (em torno de 35-40%) e acidez ⁷⁴. Essas características dificultam a sua incorporação na estrutura existente de petróleo, sendo baixo seu poder calorífico (aproximadamente 18 MJ/kg, ou seja, cerca de 60% dos combustíveis à base de hidrocarbonetos), o que o torna pouco útil para aplicações como combustível, sendo necessária uma etapa de melhoramento do bio-óleo (chamada de “upgrading”) com uma sensível redução de compostos oxigenados ^{32,61,63}.

O envelhecimento reduz a qualidade de bio-óleo, aumenta sua viscosidade e, conduz à separação de fases contínua e dispersa. A presença de quantidades substanciais de ácidos orgânicos confere elevada acidez ao bio-óleo bruto, cujo pH varia entre 2 e 4. Sob estas circunstâncias, o armazenamento, manuseio e transporte de bio-óleos tornam-se altamente desafiador ⁶³.

Os compostos fenólicos são os mais encontrados nos bio-óleos em geral, constituindo uma importante classe de produtos químicos que são amplamente utilizados na produção de

resinas e como agentes aromatizantes na indústria de alimentos. Compostos fenólicos como o fenol e di-hidroxibenzenos metilados, também estão presentes na fumaça do cigarro ⁷⁵.

McGrath et al. (2009) estudaram a formação de compostos fenólicos a partir da pirólise das folhas de tabaco trituradas (100 a 150 µm), contendo nicotina, a temperaturas superiores a 700° C. No bio-óleo, os principais compostos foram o catecol e o fenol, além de derivados dos di-hidroxibenzenos ⁷⁵.

Strezov et al. (2012) investigaram o comportamento térmico de pirólise das folhas residuais de uma indústria de manufatura de tabaco e caracterizaram o bio-óleo e o biochar. A pirólise foi realizada a uma taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹, testadas em várias temperaturas (entre 200 e 500°C), obtendo uma melhor condição a 500°C. Os principais compostos obtidos no bio-óleo foram a nicotina, os fenóis e os ácidos orgânicos, enquanto no biochar, foi encontrada uma considerável concentração de potássio ²⁹.

2.3.2 Resíduo sólido da pirólise (biochar)

O resíduo sólido proveniente da pirólise possui consistência semelhante ao carvão fóssil e também pode ser usado como combustível (devido ao seu poder calorífico) ^{29,47, 60}, adsorvente químico (substituindo o carvão ativado), para a correção do solo ⁵⁹ e como carga para polímeros ou cerâmicos, melhorando suas propriedades ⁷⁶. Este biochar consiste na parte lignocelulósica mais pesada, juntamente com a massa carbonosa residual, que é obtida durante a pirólise, além das cinzas geradas na queima dos compostos minerais ⁶³.

O principal produto do resíduo sólido é o carvão (carvão orgânico chamado biochar), seguido pelas cinzas (material inorgânico), em menor quantidade, originadas na queima da biomassa e sua conseqüente transformação em óxidos. O biochar proveniente da pirólise é uma forma de carbono negro contendo materiais que variam de carbono elementar (ou grafite) para uma pequena quantidade de carbonos poliaromáticos. Estudos relatam que este material pode ser utilizado na restauração de solos degradados, aumentando o rendimento das colheitas, fixando o dióxido de carbono e adsorvendo contaminantes ⁷⁷⁻⁸¹.

Atualmente, um dos mais importantes mercados associados ao uso do biochar obtido durante o processo de pirólise é a produção de briquetes. O briquete produzido pode ser comercializado como combustível doméstico para lareiras, fogões e pode ser um bom substituto do carvão vegetal para churrasco ³. Também pode substituir combustíveis em caldeiras, fornos e turbinas em geração de energia ⁷⁴.

Embora a área específica e o volume de microporos do biochar sejam muito menores do que as do carbono ativado comercial, a capacidade de adsorção de poluentes orgânicos e de metais pesados é semelhante ou ainda melhor do que em carbono ativado comercial, com baixo custo e talvez devido à não necessidade de ativação ⁷⁷.

As propriedades físicas e químicas do biochar dependem tanto das características da fonte de matéria-prima quanto das condições de pirólise. Entre essas condições, a temperatura desempenha um papel fundamental, pois não afeta apenas a produção, mas também influencia na natureza do produto. Quando a temperatura de pirólise é maior, gera-se menos biochar, mas há um maior desenvolvimento de microestruturas (melhor adsorção). Se a temperatura for demasiadamente elevada, a perda de carbono e outros elementos de grupos funcionais sobre a superfície é excessiva. A composição química, a carga de superfície, a estabilidade térmica e a acumulação de metais pesados do biochar também são função da temperatura de pirólise ⁷⁷.

A análise do teor de cinzas nos combustíveis derivados de biomassa é imprescindível na avaliação energética desses materiais, uma vez que altos teores de cinza contribuem para a redução do poder calorífico, visto que os materiais minerais não participam do processo de combustão ^{77,82}. Além do mais, um alto teor de cinza no carvão pode provocar o acúmulo de impurezas no centro das peças do metal solidificado, considerando-se o uso em siderurgia, por exemplo ⁶².

2.4 SEPARAÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS DO BIO-ÓLEO DE TABACO ENERGÉTICO

O tabaco possui muitos compostos nitrogenados ^{5,6,7} o que é um diferencial a ser explorado. Dessa forma, técnicas como a extração ácido-base ou fracionamento por cromatografia em coluna⁸³ podem ser realizadas para separar e/ou isolar os compostos nitrogenados a partir do bio-óleo de tabaco energético gerado na pirólise, de uma maneira simples e eficiente ⁸⁴. Através dessas técnicas, podem-se encontrar uma grande quantidade de compostos nitrogenados tais como as piridinas, pirróis, indóis, aminas, nitrilas, etc. Alguns nitrogenados podem ser utilizados como fertilizantes ⁸⁵⁻⁸⁸, outros (como piridinas e anilinas) são interessantes para a indústria química e farmacêutica ⁸⁹⁻⁹⁴ enquanto que as nitrilas podem ser empregadas na produção de pesticidas ⁹⁶⁻⁹⁸. A piridina tem importância farmacêutica e é raramente encontrada na sua forma pura. Industrialmente, é obtida pelo alcatrão de carvão mineral (hulha), mas em pequena quantidade (aproximadamente 0,1%) ⁹⁹. Portanto, a obtenção

desses compostos é de grande importância tecnológica. De acordo com a literatura, existem várias técnicas para a obtenção desses compostos nitrogenados ^{83,100}.

2.4.1 Extração Ácido-Base

A extração ácido-base é uma técnica utilizada para a purificação de ácidos e de bases, assim como a separação dos mesmos em misturas, utilizando-se das propriedades químicas das substâncias.

Essa técnica é baseada na tendência dos sais em permanecerem solúveis em água, enquanto moléculas neutras tendem a não ser. Se considerarmos uma base orgânica, esta terá maior solubilidade em solventes orgânicos. Entretanto, se a fizermos reagir com um ácido mineral, o sal formado por esta base orgânica e o ácido será solúvel em água, podendo ser separado por decantação. Ao se alcalinizar fortemente o meio com uma base mineral, a base orgânica tenderá a ser substituída pela base mineral, tornando a ser menos solúvel na água e podendo agora ser extraída por um solvente orgânico no qual seja solúvel. Desta forma tem-se uma separação e conseqüente concentração das bases nitrogenadas ^{101,102}.

A solubilidade em meio aquoso ácido se deve à presença de compostos nitrogenados, como aminas secundárias na molécula, as quais atuam como bases fracas de Brønsted-Lowry. Após a protonação da amina forma-se o sal de amina quaternária ($R_1R_2NH_2^+$) que permite a formação de interações intermoleculares do tipo íon-dipolo entre esta substância e a água. No processo de extração, a alcalinização do meio desprotona a amina quaternária fazendo com que as interações íon-dipolo deixem de existir, reduzindo a solubilidade em água, e conseqüentemente isolando a molécula neutra ¹⁰¹.

A extração ácido-base tem sido um dos métodos mais utilizados para o isolamento de compostos nitrogenados básicos ¹⁰³. Entretanto, o método é pouco quantitativo para compostos de alta massa molecular, embora seja bastante satisfatório para os compostos que se encontram dentro da faixa de identificação da cromatografia gasosa (peso molecular entre 50-300) ⁸³.

Burchill et al. (1983) utilizaram extração ácido-base para a investigar os compostos nitrogenados básicos, em dois diferentes alcatrões de carvão. Os autores utilizaram a cromatografia gasosa com detector seletivo para nitrogênio com chama alcalina - GC-AFD (do inglês *nitrogen-selective alkali flame detection*) e GC/MS para a confirmação dos analitos. Foram identificados aproximadamente 90 compostos em cada um dos alcatrões, pertencentes às classes das piridinas, quinolinas, fenil-aminas, azafluorenos, benzoquinolinas, entre outros ¹⁰³.

Mushrush e colaboradores (1999) utilizaram esta extração para isolar compostos nitrogenados de óleo de xisto e alcatrão. Os compostos foram extraídos em duas classes: compostos nitrogenados básicos e não-básicos. Nesse trabalho, foram identificados pirróis, piridinas, carbazóis, indóis, quinolinas e tetra-hidroquinolinas ¹⁰⁰.

2.4.2 Cromatografia de Coordenação Organometálica – Coluna de fracionamento com Cloreto de Ferro e Chromosorb W

A cromatografia de coordenação organometálica baseia-se na capacidade que alguns compostos heteroatômicos apresentam para formar complexos coloridos com íons de metais de transição. Pares de elétrons não-ligantes de átomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre coordenam-se com orbitais *d* parcialmente preenchidos do íon metálico para formar uma ligação covalente. Para tanto, é necessário a imobilização de um sal de metal de transição em um suporte inerte ou a incorporação em resina de troca catiônica ⁸⁵. Compostos de coordenação caracterizam-se por apresentar um íon metálico central, ligado a moléculas neutras ou ânions, denominados ligantes. O íon metálico atua como ácido de Lewis e os ligantes como bases de Lewis ¹⁰⁴.

Na área petroquímica, a cromatografia de coordenação tem sido geralmente utilizada para o isolamento de compostos nitrogenados neutros residuais e outras bases de Lewis, após a remoção dos ácidos e das bases de Bronsted fortes por cromatografia de troca aniônica e catiônica, respectivamente ^{83,105,106}.

As ligações covalentes entre cloreto férrico e nitrogênio coordenado ou ligantes de oxigênio não são facilmente dissociadas por solventes polares, embora os complexos possam ser solúveis em tais solventes. As espécies heteroatômicas devem ser desorvidas por deslocamento químico com um ligante que forme um vínculo mais forte com os íons de ferro (III), ou, alternativamente, por lavagem dos complexos a partir do material de suporte com um solvente polar e deixando-os em contato com uma resina de troca aniônica forte. Burchil e colaboradores (1983) usaram o cloreto de ferro (FeCl_3) suportado em Chromosorb W ⁸³ para extração de compostos nitrogenados em alcatrão de carvão mineral e compararam a eficiência de diferentes métodos de extração e análise de compostos básicos nitrogenados. Os autores utilizaram a extração ácido-base com H_2SO_4 , fracionamento com resina de troca catiônica, cromatografia líquida em coluna aberta com a utilização de sílica modificada (OPN/Porasil C GC Durapak 80-100 mesh) e cromatografia de coordenação, utilizando FeCl_3 /Chromosorb W, mostrando diferentes resultados para cada uma das técnicas, e concluíram que todas

conseguiram isolar compostos nitrogenados, com boa eficiência, sendo, portanto, equivalentes.

Neves (1998) usou FeCl_3 /caolin para obter os compostos nitrogenados em alcatrão de carvão. Os compostos foram dessorvidos com isopropilamina em hexano e analisados por GC/MS ¹⁰⁷.

Qi e colaboradores (1998) extraíram compostos nitrogenados de óleo diesel usando cloreto férrico, cloreto de zinco e cloreto de alumínio em solução alcoólica para a complexação do metal com nitrogênio ¹⁰⁸.

Oliveira (2004) também realizou uma comparação entre o fracionamento com FeCl_3 /Chromosorb W e outros métodos, como sílica modificada com KOH e HCl, e fracionamento com resinas de troca iônica. Os compostos foram analisados por cromatografia gasosa. Os métodos de isolamento produziram bons resultados, e a técnica utilizando FeCl_3 /Chromosorb W obteve um melhor resultado para compostos nitrogenados neutros ¹⁰⁹.

2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE

Várias são as técnicas de caracterização dos produtos da pirólise. Neste item, especial atenção será dada para as análises realizadas no bio-óleo e no biochar.

2.5.1 Análise Elementar - Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)

A análise elementar consiste na determinação dos teores, em base seca, de elementos químicos como o carbono, hidrogênio e nitrogênio. O método consiste na combustão da amostra, de massa conhecida, em atmosfera de oxigênio puro. Após a combustão, os gases produzidos (N_2 , CO_2 , H_2O) são transportados por corrente de hélio e detectados em Detector de Condutividade Térmica (TCD) ¹¹⁰⁻¹¹³.

Kilic et. al (2011) caracterizaram, entre outras técnicas, por análise elementar, o resíduo agrícola de tabaco que foi ativado por ativação química (com KOH e K_2CO_3) em atmosfera de nitrogênio. Foi realizada a comparação entre antes e depois da ativação, demonstrando que diminuiu a quantidade de nitrogênio no tabaco após a ativação ¹¹⁴.

2.5.2 Teor de Cinzas

A determinação do teor de cinzas pode ser utilizada como indicador da quantidade de sais minerais e possíveis adulterações do material com compostos inorgânicos, assim como a

obtenção de parâmetros cinéticos através de métodos de cálculo adequados, pelo aquecimento a altas temperaturas ^{115,116}.

Sung e Seo (2009) estudaram o comportamento térmico de dois tipos de caules de tabaco, sendo uma das caracterizações prévias a determinação do teor de cinzas, realizado em mufla por 2 horas, a 550°C. Foi encontrando em torno de 26,2% e 16,1% para cada tipo de caule ¹¹⁷.

2.5.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica envolve monitorar a variação de massa da amostra em relação ao tempo ou a temperatura, em uma taxa específica de aquecimento. As medidas de massa são feitas em uma balança analítica, em atmosfera oxidante ou inerte (N₂). As técnicas termo analíticas são comumente representadas por termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (DTG). ^{74,118}.

A caracterização da matéria-prima da biomassa através do TGA é muito útil, pois prevê o seu comportamento térmico e indica as condições adequadas, tais como qual deve ser a temperatura a ser usada na pirólise ⁶³.

Yang et.al. (2007) realizaram a pirólise em reator de leito fixo da biomassa de lignina, celulose e hemiceluloses, utilizando a técnica de análise termogravimétrica a fim de caracterizar e identificar alguns compostos ¹¹⁹.

Sung e Seo (2009) realizaram a análise térmica de dois tipos de caules de tabaco comparando o comportamento entre atmosfera inerte (N₂) e oxidante (ar sintético). Também foi comparado o perfil de queima entre as duas espécies de tabaco ¹¹⁷.

2.5.4 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia de infravermelho é a medição do comprimento de onda e intensidade da absorção de luz infravermelha de uma amostra. Esta técnica é utilizada para revelar a presença de grupos funcionais em compostos químicos, além de ajudar no estabelecimento da estrutura molecular ¹³. A análise é baseada no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, que correspondem a níveis de energia da molécula (*níveis vibracionais*). O número de modos que uma molécula pode vibrar está relacionado com o número de átomos e, assim, com o número de ligações que ela contém. A região do infravermelho médio possui energia suficiente para excitar vibrações moleculares a níveis de energia mais altos. ¹¹⁸.

Há muitas aplicações da análise de Infravermelho para bio-óleos acompanhadas pela interpretação simples e direta dos espectros ⁶³. Uzun et al. (2010) estudaram a pirólise de resíduos de chá, em diferentes temperaturas (400–700°C), caracterizando os produtos líquidos e sólidos utilizando a espectroscopia no Infravermelho, demonstrando a comparação entre os *biochars* em diferentes temperaturas. Os resultados mostraram que as funções hidroxila e carbonila foram perdidas com o aumento de temperatura ¹²⁰.

Grierson et al. (2011) estudaram as propriedades do bio-óleo e do biochar obtidos através da pirólise lenta (até 500°C) de uma espécie de alga marinha (*Tetraselmis Chui*), comparando os produtos com a biomassa através da espectroscopia por infravermelho, demonstrando a diminuição dos grupos funcionais no biochar ¹²¹.

Putun e colaboradores (2007) compararam os rendimentos e tendências entre a pirólise lenta e rápida do resíduo de tabaco, utilizando diferentes temperaturas (400 –700°C), em um reator de leito fixo. Os espectros de Infravermelho demonstraram uma variedade de grupos funcionais nos bio-óleos de tabaco, com bandas referentes à hidroxila de fenóis e alcoóis, e estiramentos referentes a hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos ³¹.

2.5.5 Poder Calorífico Superior (PCS)

O poder calorífico é a medida do teor de energia de um combustível. Um maior poder calorífico é desejado porque libera maior calor e, conseqüentemente, melhora o desempenho do motor durante a combustão. Os biocombustíveis geralmente têm poder calorífico inferior ao diesel, devido ao seu maior teor de oxigênio ^{16,122}. O elemento químico com maior poder calorífico é o hidrogênio, seguido pelo metano, propano e carbono ¹²³.

O poder calorífico divide-se em superior e inferior. O poder calorífico superior (potência calorífica total ou poder absoluto) é quantidade de energia interna contida em um combustível, quando toda a água líquida contida no Combustível, além da que resulta da combustão, está condensada. ¹²²

Tsai e colaboradores (2012) investigaram o poder calorífico do biochar gerado pela pirólise do resíduo do processamento de café, em diferentes temperaturas (400 –700°C), obtendo valores em torno de 31 MJ.Kg⁻¹ ⁴⁷. Yang et al. (2012) encontraram um poder calorífico da ordem de 11,3 MJ.kg⁻¹, para o biochar da pirólise do caule do tabaco ¹²⁴.

2.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento versátil, o qual permite a obtenção de informações em relação à morfologia de um material com suas características microestruturais. Durante a análise, um feixe de elétrons de alta energia incide sobre a superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de elétrons retroespalhados, e nesta interação a amostra emite elétrons produzindo uma imagem de elétrons secundários ^{3,125}.

Sharma et al. (2002) realizaram a pirólise de tabaco em várias temperaturas (150 – 750°C), comparando a morfologia dos biochars através da análise por MEV. As micrografias apresentaram diferenças morfológicas em diferentes temperaturas, sendo que a maior (750°C) apresentou furos devido à liberação de gases, diferente das outras ⁴⁶.

2.5.7 Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP – OES)

Esta análise inorgânica compreende a estimativa da concentração de elementos traços de metais presentes na amostra, pois é uma técnica sensível e versátil, a qual faz medições precisas e exatas, proporcionando baixos limites de detecção (LDs) ¹²⁶. Durante a análise, a amostra é introduzida no nebulizador, onde é convertida em um jato gasoso. A alta temperatura do plasma causa a evaporação do solvente, formando um aerossol. O aquecimento adicional volatiliza as partículas produzindo espécies atômicas, moleculares e iônicas ¹²⁶. Geralmente realizam-se procedimentos de preparação de amostras envolvendo digestão ácida (HNO₃ ou água régia) e fusão alcalina (hidróxidos de metais alcalinos, carbonatos ou boratos), seguido pela dissolução ^{65,127}.

Krachler e colaboradores (2005) realizaram a determinação de metais das folhas de tabaco de diferentes tipos, por ICP-OES, tais como Al, Ca, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Sr, Ti e Zn. Os metais que geralmente apareceram em maior concentração foram Fe, Al, Na e Sr, dependendo da espécie de tabaco ¹²⁸.

Chen et al. (2014) estudaram a influência da temperatura na pirólise rápida de lodo de esgoto municipal, em reator de leito fixo, principalmente nos biochars. Estes foram analisados por ICP-OES, comparando os resultados das diferentes temperaturas de pirólise (500 – 900°C) com carvão comercial, para a determinação dos metais pesados e teste como potencial para adsorção de metais pesados. Os metais analisados foram Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P e Pb. Com o aumento da temperatura, o rendimento de biochars diminuiu, aumentou o

teor de cinzas e o desenvolvimento de microestruturas. Os biochars adsorveram mais o Cd²⁺ do que o carvão comercial, devido à superfície de troca iônica, sendo o melhor resultado o proveniente da pirólise a 900°C⁷⁷.

2.5.8 Isotermas de Adsorção de Nitrogênio – Brunauer Emmet Teller (BET)

O método BET é utilizado para avaliar a porosidade de um sólido, podendo-se obter a determinação da sua área superficial total por unidade de massa. A equação BET foi desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller, em 1938¹²⁹. Para tal, obtém-se o volume da monocamada através do volume do gás adsorvido a uma determinada pressão. De um modo geral, pode-se explicar o método através da teoria das multicamadas, segundo o qual o equilíbrio que se estabelece entre a fase gasosa e a fase adsorvida, conduzindo a uma distribuição de porções da superfície cobertas por um número de moléculas que pode variar de zero ao infinito, sendo esta distribuição uma função da pressão de equilíbrio. Considera-se que a formação das multicamadas é equivalente à condensação de adsorvato líquido sobre a superfície. O gás mais utilizado para essa determinação é o N₂, entretanto Ar e He também podem ser utilizados.¹³⁰⁻¹³²

A classificação quanto ao tamanho de poros é especificada pela IUPAC como sendo microporos os poros de largura interna menor que 2 nm (20 Å), mesoporos os poros de largura interna entre 2 nm e 50 nm (20 Å e 500 Å) e macroporos os poros de largura interna maior que 50 nm (500 Å)¹³³.

Sharma et al. (2002) analisaram o biochar da pirólise de tabaco, realizada em várias temperaturas, por BET, encontrando a área superficial de até 8m².g⁻¹. Este foi o melhor resultado, o qual foi proveniente da pirólise a 400 °C⁴⁶.

Também se pode investigar o tamanho de poro, como o volume e o diâmetro médio, através do método BJH (Barret, Joyner e Halenda)¹³⁴. Este método é baseado no modelo de condensação capilar desenvolvido por Cohan (1938), o qual oferece a existência de uma camada adsorvida na parede do poro preenchido com o adsorbato condensado e esvaziado¹³⁵.

É importante ressaltar que o modelo BJH considera o formato dos poros como sendo cilíndricos. Em função dessa limitação, pode-se utilizar o modelo DFT (Teoria de Densidade Funcional) como uma alternativa para análise da distribuição de tamanho de poros. Seaton et al (1989)¹³⁶ foram os primeiros a aplicar o método funcional de densidade para a determinação do tamanho de poro distribuição de isotérmicas de adsorção^{137,138}.

2.5.9 Difração de Raios-X (DRX)

A DRX é um fenômeno de espalhamento da radiação eletromagnética, provocada pela interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material. Serve para estudar os efeitos causados pelo material sobre o feixe de radiação, como também determinar experimentalmente a estrutura cristalina do material. Estes materiais cristalinos têm uma estrutura altamente organizada, em contraposição aos materiais amorfos^{118,139}.

Para a interpretação dos resultados, há uma diversidade de softwares e aplicativos que se propõem a resolver as diferentes etapas relacionadas à determinação e ao refinamento de estruturas cristalinas. Estes podem ser encontrados ou listados em diversos sites na internet, como também na literatura técnica. Dentre esses, destacam-se: Collaborative Computational Project Number 14; Dissemination of IT for the Promotion of Materials Science e; Wolfram Library Archive for Crystallography¹⁴⁰.

Su e colaboradores (2015) compararam os resultados de DRX de amostras de ferro, antes e após a reação com óxido nítrico (NO). Conseguiu-se identificar a presença de ferro com um pouco de níquel na amostra original e, após a reação com NO, observou-se a presença de óxido de ferro¹⁴¹.

2.5.10 Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios-X (XPS)

A XPS é uma técnica prática para analisar a estrutura e a composição química de materiais devido à sua sensibilidade, além de permitir a avaliação da camada da superfície externa do material^{142,143}. Durante esta análise, a amostra é iluminada com raios X e os fotoelétrons emitidos são coletados em um analisador de elétrons, dispositivo que é capaz de resolvê-los em função das respectivas velocidades (energias cinéticas) e de, então, contá-los. Um gráfico de contagem de elétrons versus velocidade (corrente \times energia cinética) é estabelecido por varredura, geralmente através de um mecanismo de coleta de dados automatizado, e um espectro de XPS é obtido^{144,145}. No gráfico são identificados alguns picos que refletem a estrutura de bandas únicas para cada amostra em análise. Assim, cada um dos elementos químicos terá um espectro de XPS único e diferente dos demais, permitindo identificar a presença ou não de um dado elemento na superfície da amostra¹⁴⁶.

Pietrzak (2009) avaliou os tipos de nitrogenados existentes no carvão ativo enriquecido com nitrogênio, através do XPS, comparando as diferentes etapas do processo.

Foram identificados, através da energia de ligação dos picos, grupos de nitrogenados como aminas, iminas, nitrilas, piridinas, etc ¹⁴⁷.

Esta técnica também é interessante para caracterizar as mudanças que ocorrem na superfície do carbono e para identificar as espécies de nitrogenados introduzidos na estrutura ¹⁴⁷.

2.5.11 Métodos Cromatográficos: Cromatografia Gasosa

2.5.11.1 Cromatografia Gasosa com detector de Espectrometria de Massas (GC/qMS)

A cromatografia gasosa (GC) é conhecida como uma ferramenta analítica poderosa para a separação de misturas complexas. Na análise, a amostra é diluída e introduzida no injetor do cromatógrafo, onde é vaporizada e inserida na coluna cromatográfica, onde os componentes se separam por apresentarem diferente interação com a fase estacionária. O gás inerte (fase móvel) transporta os analitos através da coluna os quais eluirão em tempos diferentes de retenção, de acordo com suas propriedades físico-químicas e serão detectados individualmente pelo detector ^{3,148}.

O detector de massas é bastante empregado, sendo o modo de ionização por impacto eletrônico um dos modos mais comuns de operação. A identificação tentativa de cada composto é feita pela comparação do espectro de massa com os espectros presentes na biblioteca de espectro de massas do equipamento, utilizando um software adequado¹⁴⁸.

Almeida et al. (2013) caracterizaram o bio-óleo da fibra de coco, produzido pela pirólise rápida (100°C. min⁻¹, até 700°C), por cromatografia gasosa. Na análise em GC/MS, encontraram vários compostos oxigenados, tais como fenóis, aldeídos, cetonas, com uma elevada predominância de compostos fenólicos, principalmente alquilfenóis ¹⁴⁹.

2.5.11.2 Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente (GC×GC)

A cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC, do inglês *comprehensive two dimensional gas chromatography*) é uma técnica que se diferencia da cromatografia gasosa monodimensional (1D-GC, do inglês *one-dimensional gas chromatography*) pela utilização seqüencial de duas colunas cromatográficas, obtendo-se um significativo aumento de seletividade e favorecendo a estruturação dos picos no espaço cromatográfico. Em relação à 1D-GC, a GC×GC apresenta seletividade superior com resolução mais expressiva, possibilitando uma maior capacidade de pico, ou seja, a identificação de um maior número de

compostos em amostras complexas. Esta técnica permite a separação dos picos de acordo com dois critérios diferentes (ortogonalidade), os quais podem ser a massa molecular ou ponto de ebulição e a polaridade ¹⁵¹⁻¹⁵³.

Durante a análise em GC×GC, a amostra é primeiramente separada na coluna convencional, passa por um processo de modulação e é submetida à outra separação em uma coluna da segunda dimensão, que é mais curta (do tipo de coluna usada para a *fast-GC*). A separação na segunda coluna é bastante rápida (3-10 s) permitindo a introdução contínua das pequenas frações provenientes da primeira coluna sem interferências mútuas, de forma que todo efluente da primeira coluna ou uma parte representativa do mesmo é conduzido para a segunda coluna através de um modulador ^{151,153}.

Vários estudos desenvolvidos no Núcleo de GC×GC da do Instituto de Química da UFRGS têm sido desenvolvidos e relatam com detalhes o funcionamento deste equipamento^{14, 154-157}.

A técnica GC×GC permite a utilização de diferentes detectores para separação e identificação de compostos. Entre eles estão o FID (detector de ionização de chama), o qMS (detector de espectrometria de massas com analisador quadrupolar) e o TOFMS (detector de espectrometria de massas por tempo de voo). O terceiro tipo é particularmente favorito para o GC×GC, uma vez que permite a obtenção de até cerca de 500 espectros de massas por segundo, além de apresentar maior sensibilidade em relação ao modo de varredura total dos detectores convencionais de espectrometria de massas com analisador quadrupolar (qMS), apresentando melhor desempenho ¹⁵³. Entretanto, esses analisadores são muito caros e de operação bastante sensível, requerendo maior cuidado em seu manuseio diário, sendo assim a sua utilização limitada ^{152,158}.

Espectrômetros de massas com analisadores quadrupolares tradicionais (qMS) apresentam taxa de aquisição de pouco maior que dois espectros de massas por segundo, sendo lentos para as bandas cromatográficas estreitas de GC×GC ¹⁵⁶. Contudo, é possível diminuir a faixa de massas investigada ou monitorar apenas alguns íons durante a corrida, resultando assim em uma maior taxa de aquisição ^{152,160-163}.

Intensos estudos foram desenvolvidos para resolver o problema da velocidade de varredura para o analisador quadrupolar, a fim de melhorar a combinação de GC×GC com este tipo de analisador, que apresenta como principais vantagens a sua alta robustez e menor custo, além de maior facilidade de operação, quando comparado aos espectrômetros de massa por tempo de voo ¹⁶⁴. Recentemente, com a introdução de um sistema de quadrupolo rápido

pela ShimadzuTM, permitindo taxas de aquisições que podem atingir valores acima de 50 Hz, facilitou este acoplamento ^{152,158,165,166}.

Purcaro et al. (2010) estudaram a influência da taxa de aquisição para a análise de 24 alergênicos e também em amostras de perfume com detector qMS para a análise em GC×GC. Foram estudadas faixas de aquisição de 50 Hz bem como a utilização no modo SIM (monitoramento seletivo de íons – do Inglês: *Selective Ion Monitoring*) ¹⁶⁰.

Silva et al. (2012) demonstraram o potencial do uso do espectrômetro quadrupolar de varredura rápida em GC×GC, realizando análise qualitativa e quantitativa de resíduos de agrotóxicos em amostras de tomates. Foi utilizada uma frequência de aquisição de 20Hz. Os parâmetros de validação para quantificação, tais como precisão, exatidão e linearidade provaram que o detector qMS é satisfatório para a quantificação nesse tipo de amostra. Dessa forma, demonstraram que a utilização de um detector de massas com analisador quadrupolar de escaneamento rápido pode gerar bons resultados, mesmo se utilizar uma grande faixa de massa (50 - 460 Hz) ¹⁶⁷.

Vial e colaboradores (2009) analisaram os extratos de folhas de tabaco de diferentes tipos (Oriental, Burley e Virginia) por GC×GC/qMS com frequência de aquisição de 30 Hz, como também utilizaram a técnica de Análise Multivariada para fins de comparação. O objetivo foi identificar os compostos marcadores para cada tipo de tabaco. Foram determinados os três componentes principais: tempo de retenção da primeira e segunda dimensão, e a intensidade de pico ¹⁶⁸.

Cochran (2008) analisou pesticidas em extrato de tabaco por GC×GC/TOFMS. O extrato foi fortificado para a identificação de 14 pesticidas e o tratamento de dados foi por deconvolução espectral. O range de massa utilizado na análise foi de 50 - 500 Daltons e 100 espectros/s. A análise do extrato indicou a presença dos herbicidas trifluralina e pendimetalina, entre outros ¹⁶⁹.

Portanto, não foram encontrados trabalhos na literatura sobre a identificação de compostos do bio-óleo de tabaco (comum ou energético) por Cromatografia Bidimensional Abrangente.

2.5.11.3 Identificação por índice de retenção

Uma ferramenta importante na identificação e confirmação de compostos na cromatografia gasosa é o índice de retenção, desenvolvido inicialmente por Kovatz para as análises isotérmicas e modificado por van den Dool e Kratz para análises com programação

linear de temperatura, LTPRI (do inglês *Linear Temperature Programmed Retention Index*). A mais usada atualmente é a última citada, calculada segunda a **Equação 1** ^{170,171}.

Equação 1

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

Onde **R**t é o tempo de retenção, **i** representa o analito, **n** o número de carbonos do alcano linear que elui antes do analito e **n+1** o número de carbonos do alcano linear que elui depois do analito.

Pode-se utilizar o método para a confirmação dos compostos tentativamente identificados através da análise cromatográfica. Para isso, faz-se uma corrida padrões de alcanos lineares com o mesmo método utilizado para a amostra. Após, compara-se o índice de retenção experimental (calculado através da **Equação 1**) com o da literatura (NIST). Alguns estudos aplicaram o índice de retenção em cromatografia bidimensional abrangente, com base nos trabalhos desenvolvidos em cromatografia monodimensional ^{158,172,173}.

2.6 POSSÍVEIS APLICAÇÕES DA BIOMASSA E DO BIOCHAR

Os resíduos de tabaco podem ser utilizados como fertilizante agrícola, mas seu uso é limitado, uma vez que este material tem um elevado teor de nicotina, que é um composto tóxico ¹⁷⁴. Devido a isso, é vantajosa a utilização do tabaco energético, pois não possui nicotina em sua composição, além de não conter metais pesados.

Há estudos sobre o biochar da pirólise de diversas biomassas que o indicam como um produto útil para uso como biocombustível (alto poder calorífico), como adsorvente químico (substituto para o carbono ativado) ^{174,175}, correção do solo (ajuste de pH) ^{59,121}, imobilização de enzimas ¹⁷⁶ e seqüestro de carbono ^{177,178}.

Chun et al. (2004) relataram que o biochar pode restaurar solos degradados, aumentar o rendimento das culturas, fixar o dióxido de carbono e adsorver contaminantes. Segundo esse estudo, mesmo a área e o volume específico do biochar sendo muito menores do que a do carvão ativo comercial, a capacidade de adsorção de poluentes orgânicos e de metais pesados no biochar é semelhante ou ainda melhor do que o do carvão e ainda com baixo custo por não necessitar de ativação ^{179,180}. Chen et al. (2014) conseguiram a adsorção de Cd²⁺ em bio-char com significativa vantagem sobre o carvão, onde o mecanismo principal pode ser a

precipitação na superfície e a troca iônica. A biomassa utilizada foi o esgoto municipal, com uma temperatura de pirólise de 900°C⁷⁷.

Fadhil et al. (2012) realizaram a purificação do biodiesel de óleo de fritura com o biocarvão proveniente de resíduos de chá, sob uma ativação térmica em forno tubular, até 600°C, o qual foi regenerado para futuras aplicações. Os resultados foram melhores do que com outros métodos convencionais, sendo o rendimento em ésteres metílicos de 94%, em comparação com a lavagem com água acidificada (88%). A purificação via seca foi realizada em uma coluna de vidro¹⁸¹.

Protásio et al. (2012) avaliaram os briquetes dos resíduos do processamento dos grãos de café, submetidos aos processos de carbonização e torrefação. Os briquetes carbonizados apresentaram maior potencial energético devido aos elevados teores de carbono fixo e poder calorífico, porém baixa resistência mecânica⁶².

Grierson et al. (2011) estudaram o comportamento de uma microalga marinha (*Tetraselmis chui*) pirolisada, para a correção do solo, na captura e armazenamento de carbono¹²¹.

Mocelin (2007) estudou a produção de adsorventes e óleos combustíveis a partir da pirólise do lodo de esgoto sanitário. Tais resultados mostraram as potencialidades do emprego do lodo de esgoto sanitário na produção de adsorventes de baixo custo, indicando a utilização no tratamento de efluentes industriais¹⁸².

Mosa et al. (2016) utilizaram o biochar de madeira de algodão para filtragem de níquel na água residual do tomate, o qual causa efeito tóxico. A observação da presença de cristais de níquel foi realizada por MEV-EDS. As raízes, brotos e frutos de tomate foram caracterizados por CHN e ICP-OES. Houve uma redução drástica (58,5%) da produção de frutos com sintomas de toxicidade referente ao níquel¹⁸³.

Wu et al. desenvolveram um método para remediar solos altamente poluídos com metais pesados, na China, através da “micoextração” combinada com a imobilização do metal por adsorventes carbonáceos (biochar e carvão ativado). O biochar foi obtido de resíduos de palha de trigo, pirolisados até 600°C, e com ativação térmica até 900°C. Nesse procedimento, foi realizada a incubação de cogumelos (*Clitocybe máxima*) com os adsorventes carbonáceos em diferentes concentrações para a remediação dos metais pesados. Para determinação das concentrações de Cd e Cu, foi realizado um método de extração sequencial BCR (Community Bureau of Reference) e análise por Espectroscopia de Absorção atômica. A aplicação dos adsorventes diminuiu a quantidade de Cd e Cu solúveis em ácido de 5,13 a 14,06%, e 26,86 a 49,58%, respectivamente¹⁸⁴.

Huang et al. estudaram o sequestro de CO₂ através da adsorção com biochar da palha de arroz, produzido através da pirólise em microondas, até 300°C, comparada à pirólise convencional em várias temperaturas. A caracterização do biochar foi realizada por BET, BJH e FT-IR. As medições de adsorção de CO₂ foram realizadas através da Análise Termogravimétrica, com posteriores cálculos cinéticos. O biochar com maior capacidade de adsorção de CO₂ na pirólise convencional foi o produzido à 550°C, mas ainda 14% menos do que o biochar da pirólise por microondas ¹⁸⁵.

Ahmad et. al utilizaram biochars de diferentes biomassas (palha de soja e pinheiro), à 300 e 700°C, para imobilização de metais pesados (Pb e Cu) em solos militares de campos de tiro. As biomassas também foram utilizadas no processo, para fins de comparação. Os biochars de palha de soja foram mais eficazes na imobilização de Pb (88%) e Cu (87%) do que os biochars derivados do pinho e as biomassas. Essa maior eficiência pode estar relacionada à formação de cloro piromorfitas mais estáveis nos solos tratados com biochar de soja. Os metais foram analisados por ICP-OES e por estrutura fina de absorção de raios-X estendidos (EXAFS) ¹⁸⁶.

No que se refere ao tabaco, há um estudo na Universidade de Santa Cruz do Sul sobre a reutilização do resíduo industrial (pó de fumo) proveniente da indústria fumageira desta cidade. O referido trabalho sugere a incorporação do resíduo como aditivo em produtos cerâmicos. Os resultados foram positivos, desde que respeitadas as concentrações e a temperatura de queima adequada para promover a inertização dos elementos perigosos, como metais pesados dentro da estrutura cerâmica ⁷⁶.

No entanto, ainda não há trabalhos referentes ao biochar proveniente da pirólise de tabaco energético, como também não se encontram estudos de possíveis aplicações. Portanto, é nesse contexto que este trabalho se insere.

3 EXPERIMENTAL

3 PARTE EXPERIMENTAL

As amostras de torta residual da semente de tabaco energético (biomassa) e os produtos líquido (bio-óleo) e sólido (biochar) após a pirólise foram caracterizados por diversas técnicas, as quais estão apresentadas no fluxograma da **Figura 4**. Também estão apresentadas as tentativas de aplicações do biochar.

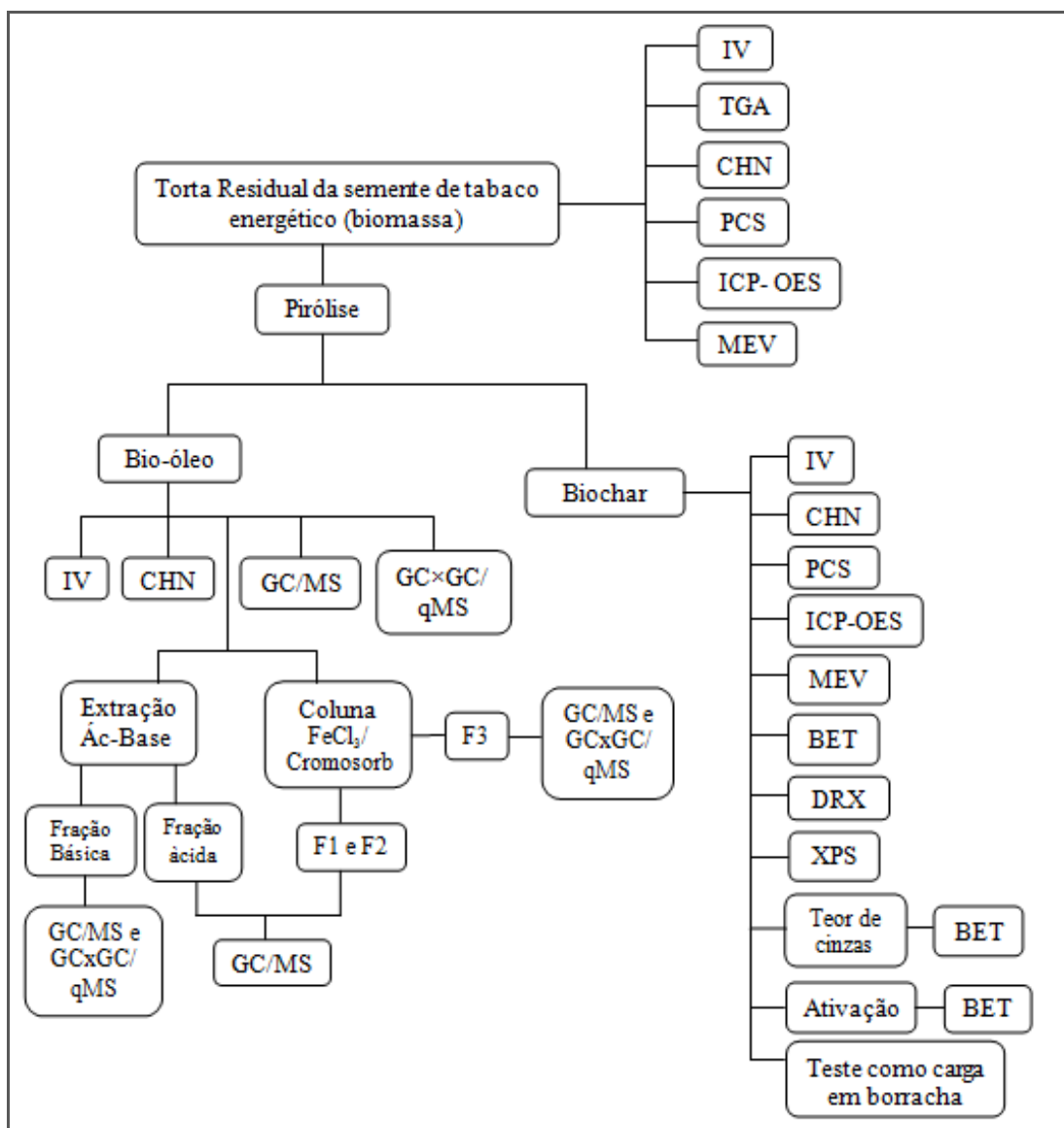


Figura 4: Fluxograma envolvendo técnicas utilizadas para a caracterização da torta residual da semente de tabaco energético e a dos produtos líquido e sólido provenientes da pirólise. Abreviações constantes desse fluxograma estão listadas no índice de *abreviaturas e siglas* (pág. xv).

3.1 AMOSTRAS

As amostras empregadas neste trabalho consistiram na torta residual obtida a partir da prensagem do tabaco energético para obtenção do óleo e posterior produção de biodiesel. O tabaco energético foi cultivado na região do Vale do Rio Pardo, RS. Para a extração de semente do tabaco energético, foi utilizada uma planta de extração com sistema de filtração (PE60 – Standart), composta por uma extratora (ERT60 – Standart), com anterior utilização de secadora misturadora rotativa (SMR600 - Standart), conforme descrito por de Souza et al. (2012) ¹¹. A planta tem capacidade para extrair cerca de 27 kg de sementes, produzindo 24 % de óleo bruto e aproximadamente 70 % de torta residual, objeto de estudo deste trabalho, a qual ainda não possui um destino adequado.

3.2 PIRÓLISE

A torta residual foi submetida à pirólise rápida, empregando um forno tubular e um reator de quartzo, construídos no Instituto de Física da UFRGS, conforme descrito anteriormente em outros trabalhos do núcleo GC×GC do IQ-UFRGS ^{3,154,156,187}. A descrição detalhada do equipamento de pirólise e das condições usadas neste trabalho pode ser encontrada no trabalho de Moraes e colaboradores ¹⁴.

Na **Figura 5** pode-se visualizar um esquema completo do forno de pirólise, acoplado ao reator de quartzo. Foi utilizada 10 g da torta residual da semente de tabaco para cada pirólise, sob fluxo de 1 L min⁻¹ de nitrogênio. A taxa de aquecimento do forno foi de 100°C min⁻¹ até atingir a temperatura de 700 °C, permanecendo nessa temperatura por 10 minutos. A temperatura máxima empregada foi definida com base na Análise Termogravimétrica (TGA).

Os produtos líquidos obtidos (bio-óleo e fase aquosa) foram separados por decantação seguida de extração líquido-líquido (LLE), utilizando diclorometano (DCM) (grau analítico, Merck®, Darmstadt, Alemanha) como solvente. Após a extração, o sulfato de sódio anidro (grau analítico, Merck®, Darmstadt, Alemanha), ativado previamente em forno a 200°C por 12 horas, foi utilizado para absorver a água residual da fração orgânica (bio-óleo) e o solvente foi evaporado à temperatura ambiente até a concentração da amostra, para posterior análise do bio-óleo.

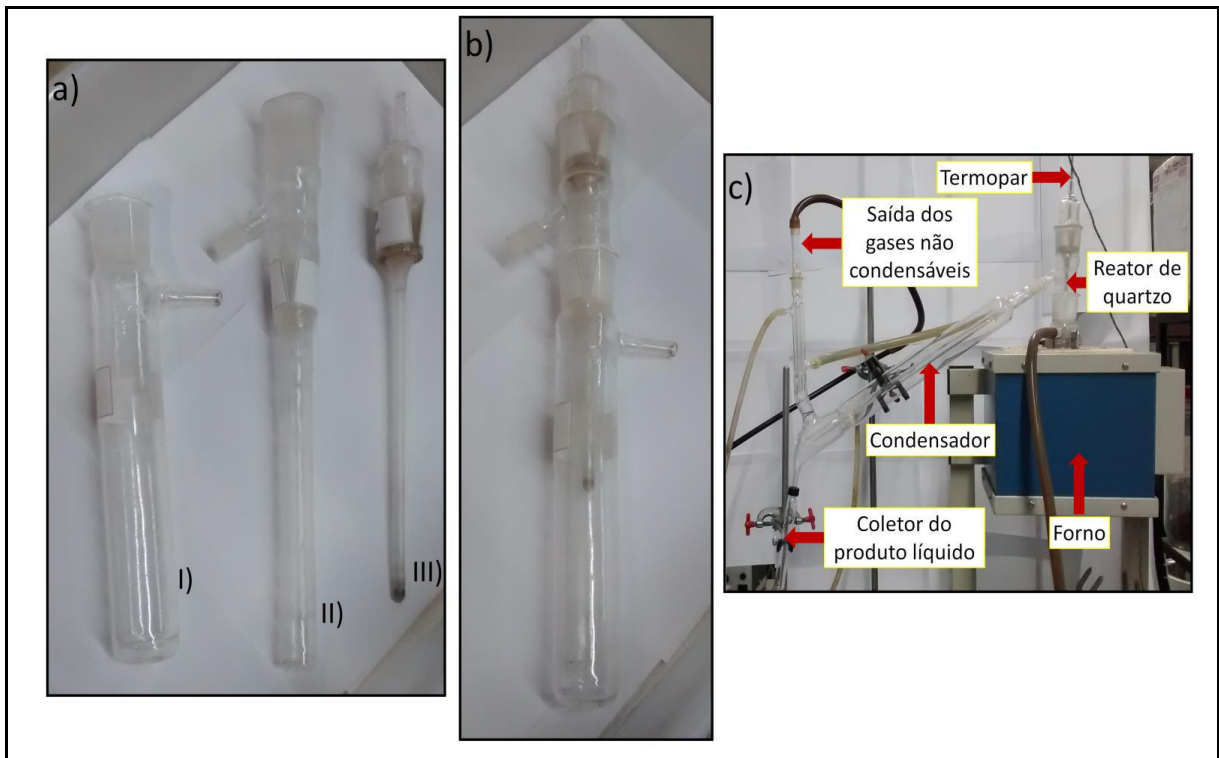


Figura 5: Reator e forno de pirólise. **a)** Partes do reator de quartzo: **I)** Parte externa (entrada do gás inerte), **II)** Compartimento onde fica a amostra, **III)** Compartimento do termopar; **b)** Reator de quartzo; **c)** Esquema completo do forno de pirólise.

O biochar, resultante do processo de pirólise, foi retirado do reator e resfriado à temperatura ambiente. O cálculo do rendimento, tanto para o bio-óleo quanto para o biochar (produtos da pirólise), foi realizado através da **Equação 2**.

Equação 2:

$$\text{rendimento (\%)} = \frac{\text{massa de produto da pirólise (g)} \times 100}{\text{massa de amostras (g)}}$$

3.3. CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA SÓLIDA ANTES E DEPOIS DA PIRÓLISE (BIOCHAR)

A amostra de torta resultante da extração de óleo a partir das sementes de tabaco energético (biomassa sólida antes da pirólise) e do biochar resultante da pirólise foram submetidas a análises típicas de sólidos como: análise termogravimétrica, análise elementar, espectroscopia no infravermelho, entre outras que serão detalhadas a seguir.

Para simplificar o tratamento, as amostras foram codificadas como usando siglas em inglês (em função das publicações):

RCETS: Torta residual da semente de tabaco energético (do inglês *Residual cake of energetic tobacco seeds*) que corresponde à biomassa original antes da pirólise.

BC-RCETS: biochar obtido na pirólise da RCETS (do inglês *Biochar from Residual cake of energetic tobacco seeds*) que é o resíduo sólido da pirólise.

3.3.1 Análise elementar (CHN)

A análise elementar foi realizada para a RCETS e também para o BC- RCETS, no Instituto de Química da UFRGS, empregando um analisador Perkin Elmer 2400 CHN - Elemental Analyser, com a finalidade de encontrar a porcentagem em massa do carbono, nitrogênio e hidrogênio nas amostras. Esta análise foi posteriormente aplicada também ao bio-óleo.

3.3.2 Teor de Cinzas

O teor de cinzas da biomassa e do biochar de pirólise foi realizado de acordo com a norma NBR 8289^{115,188}.

Foi pesada 1 g de amostra e colocada em um cadinho, levada à mufla, com a queima durante 1 hora, até chegar à temperatura de 800°C ($\pm 10^\circ\text{C}$). Após, a amostra foi retirada da mufla e colocada em dessecador, para determinar a massa final. O teor de cinzas foi obtido pela diferença de massa do cadinho com cinzas e o cadinho vazio, que foi expressa em relação à quantidade de amostra inicial. O cálculo da porcentagem de cinzas foi calculado de acordo com a **Equação 3**.

Equação 3:

$$\text{cinzas (\%)} = \frac{\text{massa final (g)} \times 100}{\text{massa inicial (g)}}$$

3.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Análise Termogravimétrica foi empregada para analisar o comportamento térmico da amostra, como a sua degradação com o aumento da temperatura. Dessa forma, a técnica foi utilizada neste trabalho a fim de observar o comportamento pirolítico da torta residual da semente de tabaco, visando determinar a faixa de temperatura de perda de massa.

A RCETS foi analisada utilizando o equipamento SDT Q600 V20.9 Build 20 acoplado a um espectrômetro de infravermelho Nicolet 6700 THERMO, o qual foi operado a uma taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, a partir de uma temperatura de 25°C a 800°C , sob um fluxo de N_2 de 25 mL min^{-1} , em cadinho de platina. A quantidade de amostra utilizada foi 7,0040 mg.

3.3.4 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A análise por infravermelho foi utilizada com o objetivo de identificar a estrutura química do RCETS e do BC-RCETS. Empregou-se para tal, pastilhas de KBr. O espectrômetro de infravermelho utilizado foi o modelo VARIAN 640-IR operando na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , com a resolução de 4 cm^{-1} . O gás de purga foi o nitrogênio (N_2), com a finalidade de eliminar o gás carbônico atmosférico e a interferência de vapor de água na amostra. Esta análise foi posteriormente aplicada também ao bio-óleo.

3.3.5 Poder Calorífico Superior (PCS)

A determinação do Poder Calorífico superior da RCETS e também para o BC-RCETS foram realizadas no Laboratório de Ensaio em Combustíveis (LEC) da Fundação de Ciência e Tecnologia – CIENTEC, em Porto Alegre, RS. O Poder Calorífico Superior das amostras foram medidos pelo método ASTM D-5865¹⁸⁹ (poder calorífico superior por bomba calorimétrica isoperibol). A umidade de higroscopia foi determinada a partir da norma padrão BS EN 14774¹⁹⁰. O objetivo desta análise foi verificar possíveis aplicações do biochar como fonte de energia térmica.

3.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras RCETS e BC-RCETS foram submetidas à análise por Microscopia Eletrônica de Varredura com o aumento de até 10000 V, a fim de observar a sua morfologia^{12,125}. O equipamento utilizado foi um microscópio Jeol, modelo JSM 5800 10KV.

Também foi analisada a amostra de cinzas resultante da queima em mufla (*item 3.3.2*), para fins de comparação com o biochar da pirólise e para observar as possíveis mudanças do material.

3.3.7 Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP–OES)

A análise foi realizada no laboratório de Análise de Solos, da UFRGS. As amostras RCETS e BC-RCETS foram submetidas ao tratamento prévio por digestão com ácido nítrico (HNO₃) e ácido perclórico (HClO₄) concentrados a quente¹⁹¹. Os elementos selecionados para a análise, conforme a literatura^{47,77,121,124,127}, foram o fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre, cobre, zinco, ferro, manganês, sódio, cádmio, cromo, níquel, chumbo, arsênio e selênio. Estes foram calculados pela média de duas determinações, e expressados em base seca. O limite de detecção é calculado relacionando-se o sinal emitido pelo branco repetidas 10 vezes e pelo desvio-padrão dessas 10 medições. Um dos objetivos desta análise, a qual inclui a detecção de alguns metais pesados, é a viabilidade na aplicação do biochar obtido no processo de pirólise como fertilizante. O nitrogênio foi determinado através do método Kjeldahl¹⁹¹.

3.3.8 Isotermas de Adsorção de Nitrogênio – Brunauer Emmet Teller (BET)

A área específica do biochar (BC-RCETS) foi medida através da isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio (N₂) a 77 K (temperatura do nitrogênio líquido) pelo método BET (Brunauer Emmett e Teller), no equipamento Micromeritics, modelo TristarI 3020 Kr. A amostra foi previamente degaseificada na temperatura de 120°C em vácuo, durante 12 horas. O emprego desta técnica objetivou verificar a área superficial do biochar tendo em vista uma possível aplicação como adsorvente.

As áreas específicas foram estimadas usando-se o método BET (Brunauer, Emmett and Teller)¹²⁹ e a distribuição de tamanho de poros, usando-se o método BJH (Barret, Joyner and Halenda)^{130,134} e o método DFT (Density Functional Theory)¹³⁷.

Também foram analisadas as amostras de cinzas resultante da queima em mufla (*item 3.3.2*) e do biochar após o processo de ativação (ver *item 3.5.1*), para fins de comparação e observar as possíveis mudanças do material.

3.3.9 Difração de Raios-X (DRX)

A análise de espectroscopia de difração de raios-X do biochar de pirólise foi realizada em um Goniômetro tipo D500, da Siemens, com radiação CuK α ($\lambda = 1.54178$ Angstrom), operando a 17,5 mA e 40 kV. Os dados foram coletados entre os ângulos de difração (2θ) de 10 a 60°, por contagens de 0,05°/passo. Os resultados foram comparados com a literatura, como também no banco de dados *Crystallographica Search-Match, Version 3.0.0.1*.

3.3.10 Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios-X (XPS)

A composição da superfície e as energias de ligação do biochar da pirólise foram avaliadas utilizando um equipamento da Omicron, modelo Sphera. A análise foi realizada com uma radiação Al K α (1486,6 eV), a uma pressão da câmara de $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. As análises foram feitas para C1s e N1s, devido aos compostos nitrogenados presentes na amostra.

3.4. CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO OBTIDO PIRÓLISE DA TORTA RESIDUAL DA SEMENTE DE TABACO ENERGÉTICO

O bio-óleo após ser isolado da água foi analisado por cromatografia gasosa monodimensional que revelou complexidade da amostra e a necessidade de promover uma separação dos seus constituintes para melhor caracterizar a amostra. Assim, procedeu-se à separação e enriquecimento da fração de compostos nitrogenados, seguida da análise cromatográfica das frações.

3.4.1 Separação dos Compostos Nitrogenados

Foram testadas e comparadas duas técnicas para o isolamento dos compostos nitrogenados na amostra de bio-óleo: extração ácido-base e fracionamento por cromatografia de coordenação.

3.4.1.1 Extração Ácido-base

A extração foi realizada com o objetivo de obter um extrato com um maior número de compostos nitrogenados, a partir de bio-óleo. O procedimento foi realizado de acordo Conegero et al., com modificações^{84,192}.

Cerca de 0,2 g de bio-óleo anidro e 10 mL de DCM foram colocados em um funil de decantação. Foram adicionados 5 mL de uma solução de ácido clorídrico (HCl) (1 M), agitou-se, e mediu-se o pH, o qual ficou em torno de 2,0. Decantou-se a mistura até a separação da fase orgânica (fração ácida). Na fase aquosa formaram-se sais com compostos nitrogenados. Após, foi adicionado 2 mL de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) (1 M) na fase aquosa até o pH estar em torno de 12,0. Depois foram adicionados 5 mL de DCM e agitou-se. A fração orgânica alcalina foi removida e separada.

As frações orgânicas (ácida e alcalina) foram secas em uma coluna com sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄) para remover a umidade residual. Soluções na concentração de 5000 mg.L⁻¹ de ambas as frações foram preparadas para a análise cromatográfica.

3.4.1.2 Cromatografia de Coordenação em Coluna com Cloreto de Ferro III e Chromosorb W

O fracionamento em coluna aberta com Cloreto de Ferro III e Chromosorb W foi realizado de acordo com Burchill et al., com algumas alterações⁸³.

No procedimento, o Chromosorb W (100 a 120 mesh), foi previamente seco a 150°C e em seguida, misturado com uma solução contendo FeCl₃ anidro em clorofórmio. O produto foi lavado exaustivamente com benzeno (grau analítico, Merck®, Darmstadt, Alemanha), em seguida pentano (grau analítico, Merck®, Darmstadt, Alemanha), e secou-se sob vácuo. O teor de ferro foi de 1,5% (w/w).⁸¹ Aproximadamente 8g da fase estacionária foi empacotada em uma bureta de vidro, com hexano.

Após empacotada a coluna, foi pesada aproximadamente 1 g de bio-óleo anidro e adicionado à coluna, juntamente com um pouco de fase estacionária para fixar a amostra. Em seguida, foram colocados 250 mL de hexano (grau analítico, Merck®, Darmstadt, Alemanha), aos poucos (fluxo de aproximadamente 2-3 mL.min⁻¹ para a primeira fração, que permaneceu praticamente incolor. Esta fração deve conter compostos não nitrogenados. A segunda fração foi removida com 250 mL de uma solução de hexano com 1% de propilamina (grau analítico, Merck®, Darmstadt, Alemanha) e a terceira fração, com 250 mL de éter etílico (grau analítico, Merck®, Darmstadt, Alemanha)

⁸¹. As frações 2 e 3 devem conter os compostos nitrogenados. A propilamina tem a função de deslocar os compostos nitrogenados ligados ao ferro na coluna. Após esta quebra da ligação original, o éter etílico tem a capacidade de eluir as bases dessorvidas. A **Figura 6** mostra o sistema de fracionamento do bio-óleo, de acordo com a sequência das três frações, sendo a **Figura 6a)** a separação com hexano, **6b)** com uma solução de hexano e propilamina 1% e **6c)** éter. As frações foram pré-concentradas sob fluxo de nitrogênio e foram preparadas soluções a 5000 mg. IV L⁻¹ de cada fração para a análise cromatográfica.

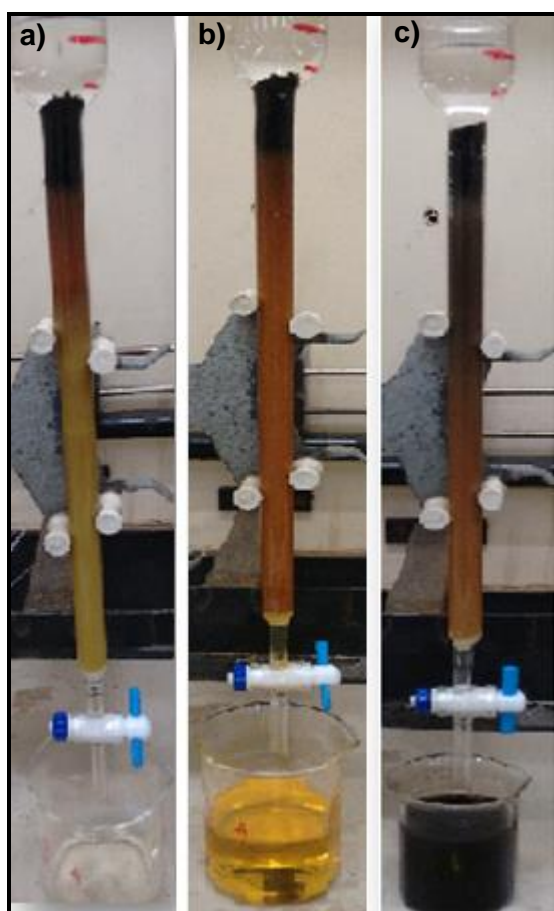


Figura 6: Sistema de fracionamento do bio-óleo, de acordo com a sequência de frações, sendo **a)** hexano, **b)** solução de 99% hexano e 1% propilamina, **c)** éter etílico.

3.4.2 Análise Cromatográfica do Bio-Óleo e das Frações

3.4.2.1 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC/qMS)

A fim de identificar os compostos orgânicos presentes no bio-óleo, empregou-se a cromatografia gasosa acoplada a um detector de espectrometria de massas (GC/MS),

Shimadzu, modelo QP 2010, utilizando-se uma coluna DB-5 (poli-dimetil-siloxano com 5% de grupos fenila) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura de fase estacionária— Ohio Valley Specialty Company, USA). A temperatura do injetor foi de 280°C e da fonte de íons 250°C. A temperatura inicial do forno foi de 40 °C (2 min), com uma taxa de aquecimento de 4°C.min⁻¹ até 280°C, e mantida a esta temperatura durante 3 minutos. Usou-se injeção de 1µL, no modo splitless. O modo de análise utilizado foi o de varredura (SCAN) na faixa de m/z de 45 a 500 Daltons.

3.4.2.2 Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente acoplada a Espectrometria de Massas com Analisador Quadrupolar (GC×GC/qMS)

O bio-óleo e frações foram caracterizados por cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas com analisador quadrupolar (GC×GC/qMS), com a finalidade de identificar componentes co-eluídos na GC/MS, resultantes da baixa resolução cromatográfica. Este tipo de análise é adequada para bio-óleo, por ser uma mistura complexa, composta de várias moléculas de tamanhos e funcionalidades diferentes ^{12,193}.

O GC×GC/qMS utilizado foi o QP2010 sistema Plus, da Shimadzu, equipado com um modulador ZX1-GCxGC (Zoex, Houston, Texas, EUA). Este modulador utiliza nitrogênio líquido (Linde Gases, Porto Alegre, RS) para o jato frio (que é contínuo) e nitrogênio gasoso para o jato quente (ativado apenas por um curto período de tempo).

A separação cromatográfica na primeira dimensão foi realizada numa coluna apolar DB-5 (poli-dimetil-siloxano com 5% de grupos fenila) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura de fase estacionária— Ohio Valley Specialty Company, EUA). Na segunda dimensão que se foi utilizada uma coluna mais polar DB-17 (50% e 50% fenil metil-poli-siloxano) com 2,15 m de comprimento, 0,18 mm de diâmetro e 0,18 µm de espessura de fase estacionária (J & W Scientific, Agilent Technologies, EUA).

O programa de temperatura do forno de GC começou a 40°C (2 min), com uma taxa de 4°C.min⁻¹ até 280°C, e mantida a esta temperatura durante 3 minutos. A temperatura do injetor foi de 280°C e a injeção foi efetuada no modo splitless. O hélio (ultra puro, Linde Gases, Porto Alegre, RS) foi utilizado como gás de arraste, a um fluxo de 0,89 mL.min⁻¹. A temperatura da interface e da fonte de íons e injetor foram 280°C. A injeção foi de 1 µL de amostra, no modo *splitless* (sem divisão de fluxo). As condições do detector de espectrometria de massa foram: energia de 0,83 kV e a faixa de m/z foi de 45 a 500 Daltons. O período de modulação utilizado foi de 5 s e o tempo de jato quente foi de 0,275 s (tempo

em que o jato quente é ligado). O processamento dos dados obtidos por GC×GC/qMS foi realizado pelo programa GC Image (ZOEX Corporation, Houston, Texas, EUA) e a identificação dos compostos foi realizada através da comparação com a biblioteca de massas NIST-05, com similaridade de pelo menos 70% e confirmação através do Índice de Retenção.

Os dados gerados na tabela de picos foram transferidos para o programa Microsoft Excel™ onde foi possível a construção de gráficos de barras para as amostras, permitindo uma melhor organização da distribuição de grupos dos compostos. Para avaliar a contribuição de cada composto para área total foi utilizada uma abordagem semi-quantitativa, em que a soma de todas as áreas dos picos transferidos para o Excel foi considerada 100 % da amostra e para cada pico foi calculado a área percentual relativa. As áreas correspondentes à sangria da coluna e solvente, assim como as dos compostos com baixa similaridade, não foram consideradas para este cálculo.

3.4.2.3 Identificação em GC×GC/qMS usando Índices de Retenção

O estudo dos compostos nos cromatogramas bidimensionais foi realizado utilizando os seguintes passos: a confirmação da presença foi feita comparando seus espectros de massa com os da 6ª edição do Wiley e de bibliotecas *Mainlib*. Uma similaridade superior a 70% entre o espectro desconhecido e o espectro da biblioteca foi considerada, a fim de confirmar a identidade dos compostos. Também foram avaliados os espectros de massa e a posição relativa dos picos no espaço bidimensional. A identificação dos compostos foi realizada através do uso de índices de retenção que foram originalmente desenvolvidos por Kovats¹⁷⁰ para a análise de isotérmica, e modificados por van den Dool Kratz¹⁷¹ e para análise programada de temperatura linear. O mais utilizado, na verdade, é o último chamado LTPRI (Low-Temperature-Programmed-Retention-Index)¹⁹⁴, Dool e Kratz, calculado pelo software.

Para este cálculo, foi injetada uma alíquota da mistura padrão de n-alcenos (C₇-C₄₀). Os valores foram comparados com a literatura científica (biblioteca NIST)¹⁹⁵.

3.5 TESTES DE APLICAÇÃO DO BIOCHAR

Como um dos objetivos deste trabalho é indicar uma potencial utilização dos produtos gerados, foram feitos alguns testes de utilização do biochar, uma vez que as potenciais utilizações do bio-óleo são mais evidentes.

3.5.1 Ativação do Biochar para uso como Adsorvente

A ativação do biochar proveniente da pirólise foi realizada através de um tratamento térmico, conforme descrito por Galhetas et al. ¹⁹⁶.

No processo químico de ativação, o biochar foi colocado em contato com o ativador químico, carbonato de potássio (Aldrich, 99%) em uma razão mássica de 1:3 de biochar/K₂CO₃, e submetido ao aquecimento em forno horizontal construído no Instituto de Física da UFRGS, com um controlador de temperatura, sob fluxo de N₂ de 0,6 L.min⁻¹.

A temperatura foi elevada com uma taxa de 25 °C min⁻¹ até a temperatura final de 800°C permanecendo por 2h. Após a ativação, seguiram-se as etapas de resfriamento, moagem, lavagem com água destilada até pH estar em torno de 7,0 e secagem do material em estufa a 100 °C durante à noite.

Após a ativação, foi recalculada a área superficial BET (conforme *item 3.3.7*) para verificar se já se enquadrava nas condições de uso como adsorvente.

3.5.2 Testes de aplicação do biochar como carga em artefatos de borracha

Uma das possíveis aplicações do biochar poderia ser como carga na obtenção de compostos de borracha. Com este objetivo em mente, foram realizados ensaios preliminares no laboratório de processamento de polímeros do Instituto de Química da UFRGS. Este tipo de adição tende a melhorar as características intrínsecas do artefato de borracha.

O material utilizado para o trabalho foi a SBR, a qual é composta de copolímeros aleatórios de estireno e butadieno ¹⁹⁷. O Elastômero de SBR é uma borracha, mas é sintética com propriedades elásticas similares à borracha natural (NR), apresentando menor elasticidade.

A melhoria das propriedades físico-mecânicas é obtida com a adição de cargas reforçadoras, como o negro de fumo. O SBR é compatível com a maioria dos elastômeros, sendo a borracha mais consumida no mundo, constituindo um dos compostos dos pneus ¹⁹⁸.

A escolha das borrachas, bem como dos aditivos a serem incorporados, depende das propriedades a ser alcançadas, destacando-se a resitência mecânica, a resistência à abrasão, a dureza, entre outras. Para isso, incorporam-se cargas de reforço como negro de fumo e sílica, em cargas de enchimento. Existem algumas razões para que borrachas sejam misturadas: para a melhoria das propriedades em relação ao elastômero original isolado ¹⁹⁹, para a melhoria do processamento ou para a redução do custo ²⁰⁰.

3.5.2.1 Obtenção da Mistura

Para este trabalho, foram produzidas três amostras: SBR + 20 phr de biochar, SBR + 20 phr de Negro de Fumo N550 e SBR sem adição de carga, para controle. O procedimento adotado para a obtenção da formulação está descrito conforme Pedrini Neto (1999)¹⁹⁷. Os agentes de vulcanização e demais componentes, foram adicionados às amostra A, B e C, conforme à **Tabela I**.

Tabela I: Composições de SBR com os diferentes agentes e aditivos.

Componentes	A (phr)	B (phr)	C (phr)
borracha (SBR)	100	100	100
Ácido esteárico	2	2	2
Óxido de zinco	5	5	5
CBS	2,5	2,5	2,5
Enxofre	1,66	1,66	1,66
Biochar	20	---	---
Negro de Fumo	---	20	---

As misturas foram processadas em um reômetro de torque munido de misturador fechado, com capacidade de 65 cm³, fator de enchimento de 70%, marca HAAKE, localizado na Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS. Esse processo foi realizado na seguinte ordem:

- 1º) Introdução da borracha (SBR)
- 2º) Adição de ácido esteárico e óxido de zinco (ZnO), que são ativadores na vulcanização.
- 3º) Adição da carga (Negro de fumo ou Biochar), feita gradativamente.
- 4º) Adição de Enxofre (agente de cura) e CBS (acelerador).

O tempo de mistura no equipamento foi de aproximadamente 10 minutos, a uma temperatura em torno de 70°C. Esse tempo foi suficiente para completa plastificação da borracha e homogeneização da mistura. O torque foi avaliado através das curvas de torque×tempo.

3.5.2.2 Vulcanização e Ensaio no Tensiômetro

A vulcanização ou cura da borracha é realizada sob pressão e aquecimento em uma prensa hidráulica, no formato de uma placa com dimensões de 15 cm ×15 cm ×2 mm de

espessura e com o tempo de vulcanização pré-determinado a partir de um ensaio em Reômetro de Torque, acrescido de 1 minuto para cada milímetro de espessura da placa (nesse caso, 2 minutos). A temperatura utilizada foi a mesma do ensaio no Reômetro (180°C).

Para caracterizar as amostras vulcanizadas quanto às suas propriedades mecânicas, ensaios de tensão-deformação foram realizados até a ruptura da amostra. Para isso, foram confeccionados cinco corpos de prova de cada amostra. Os corpos de prova foram medidos (espessura e largura) e o ensaio foi realizado em uma máquina de ensaios mecânicos da EMIC, localizada na Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS.

A partir das análises desses corpos de prova, os dados coletados serviram de base para a escolha do corpo de prova mediano de cada amostra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo está dividido em duas partes principais. A primeira é o estudo detalhado do biochar (e comparação com a biomassa) e suas possíveis aplicações e a segunda é o estudo do bio-óleo e as frações obtidas através das técnicas de obtenção dos compostos nitrogenados.

4.1 PIRÓLISE DA TORTA RESIDUAL DA EXTRAÇÃO DA SEMENTE DE TABACO

Os rendimentos em massa dos produtos obtidos no processo de pirólise, calculados conforme a **Equação 2**, podem ser visualizados na **Figura 7**.

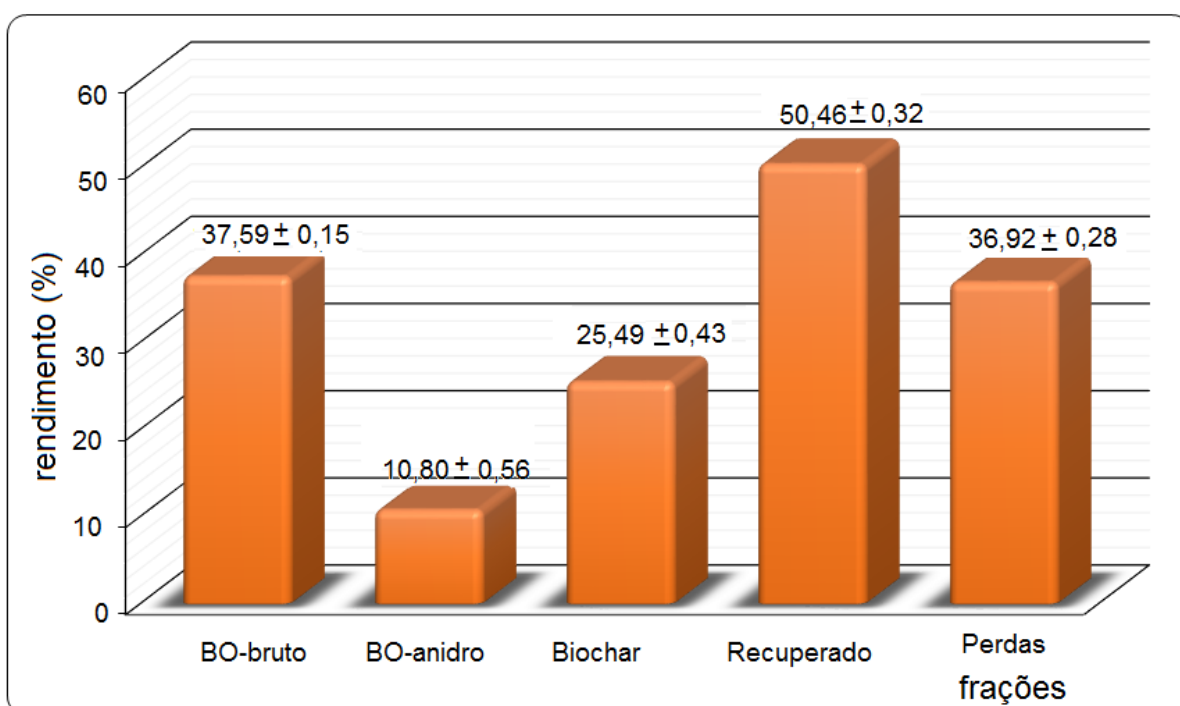


Figura 7: Rendimentos em massa (%) dos produtos originados da pirólise da torta residual da semente de tabaco, nas seguintes condições otimizadas: aquecimento de $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, até 700°C (10 min). Fluxo de $\text{N}_2=1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

O bio-óleo apresentou um rendimento considerado bom (37,6%), em comparação com outras biomassas processadas no mesmo sistema, como a palha de cana-de-açúcar (18,5%, em $T=700^{\circ}\text{C}$ e a $60^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), a casca de arroz (melhor rendimento de 27,3% a 700°C e a $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), resíduo de digestor de madeira (em torno de 30%, em $T=550^{\circ}\text{C}$, a $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) e caroço de pêssigo (32,4%, a 700°C e $60^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)^{3, 154, 201, 202}. A pequena granulometria empregada (de 60 a 80 mesh) aumentou a área superficial e a uniformidade,

contribuindo para o aumento do rendimento. Da mesma forma, o resíduo sólido permaneceu uniforme.

No que se refere ao rendimento do biochar, pode-se observar na **Figura 7** que corresponde a 25,5 %. A comparação com outros materiais que também foram submetidos à pirólise é difícil de ser realizada uma vez que este valor não tem sido apresentado por não ser foco de estudo, com exceção de alguns trabalhos. Georges (2011) estudou a pirólise de palha de cana de açúcar, obtendo um maior rendimento de biochar (33,3%), devido ao rendimento de bio-óleo ter sido mais baixo ³. Almeida (2010) realizou a pirólise de casca de arroz, com um rendimento de biochar de até 38%, o qual corresponde também a um rendimento mais baixo do produto líquido (bio-óleo bruto) ²⁰³. Entretanto, estes dois trabalhos citados foram desenvolvidos com a primeira versão do pirolisador que tem sofrido diversas modificações, sempre visando aumentar o rendimento em bio-óleo. Portanto, na versão atual, espera-se um maior rendimento em fase líquida que resultaria em menor rendimento em biochar.

4.2. PRIMEIRA PARTE: ESTUDO DA BIOMASSA E DO BIOCHAR

Esta parte dos resultados será apresentada e discutida relacionando o biochar obtido na pirólise da torta residual da semente de tabaco energético com a biomassa sólida original.

4.2.1 Análise Elementar (CHN), Teor de Cinzas e Poder Calorífico Superior

Os resultados para estas três análises podem ser observados na **Tabela II**, incluindo-se o resultado do CHN da amostra de bio-óleo, para melhor discussão dos resultados.

Tabela II: Resultados da Análise Elementar (CHN), Teor de Cinzas e Poder Calorífico Superior para a biomassa original e produtos da sua pirólise.

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)*	Cinzas (%)	PCS (MJ/kg)
Biomassa original	44,20	6,96	6,85	41,99	5,6	20,43
Bio-óleo	68,50	7,72	8,72	15,06	---	---
Biochar	62,73	1,49	4,13	31,65	16,4	25,65

(*) calculado por diferença

Conforme dados da **Tabela II**, observa-se que a semente de tabaco possui uma quantidade considerável de compostos nitrogenados, tanto no bio-óleo quanto no biochar obtidos no processo de pirólise. Vale destacar que o percentual de nitrogênio é menor na torta residual, antes do processo de pirólise, pois o percentual de cada componente está relacionado ao total em cada produto. Portanto, o nitrogênio concentra-se em maior quantidade no bio-óleo. O mesmo comportamento é observado para o teor de carbono e hidrogênio. O maior teor de carbono no bio-óleo é devido ao grande número de compostos orgânicos. Um fator importante a ser considerado é o teor de oxigênio que, normalmente, é obtido pela diferença entre o 100% e a soma de C+N+H. Comete-se um erro ao fazer esta simples diferença, pois se desconsidera a presença de outros elementos, em especial o enxofre, mas é uma boa aproximação. O elevado teor de oxigênio indica a presença de água intrínseca na biomassa e que se refletirá no rendimento em bio-óleo (bio-óleo + água). Outra consequência é o elevado teor de compostos oxigenados que deverão ser encontrados no bio-óleo, normalmente como fenóis, cetonas e aldeídos. Já no biochar, este percentual reflete-se na composição das cinzas, majoritariamente óxidos inorgânicos.

Comparando os dados obtidos com outras matrizes fontes de bio-óleo, utilizando a mesma técnica ^{3,47, 59,77}, pode-se verificar que o alto percentual de nitrogênio nesta amostra é um diferencial que deve ser explorado. Tsai et al. encontraram aproximadamente 3,4% de nitrogênio em biomassa de resíduo de café por análise elementar ⁴⁷. Chen et al. obtiveram de 0,5 a 1% de nitrogênio (dependendo da temperatura de pirólise) nos *biochars* de lodo pela mesma técnica ⁷⁷.

Strezov et al. caracterizaram a biomassa e biochar de resíduos de folha de tabaco em diferentes temperaturas, encontrando uma menor quantidade de nitrogênio em todas as amostras (em torno de 3%) e de 34-45% de carbono por análise elementar ²⁹.

O teor de cinzas da biomassa e do biochar, os quais foram calculados conforme a **Equação 3**, foram de 5,6 e 16,4%, respectivamente. A biomassa, por conter uma grande quantidade de matéria orgânica, apresentou o menor teor de cinzas. Outros trabalhos foram realizados utilizando o teor de cinzas de tabaco, porém não foram encontrados relatos sobre o tabaco energético.

Cardoso & Ataíde realizaram a pirólise rápida do resíduo do tabaco originado do processamento da indústria de cigarros, a uma taxa de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{ms}^{-1}$ em diferentes temperaturas (400 – 700°C) e determinaram o teor de cinzas (17,0%) da biomassa, além de outras caracterizações ³². Sharma et al. encontraram 12,9% de teor de cinzas para resíduos de misturas de diferentes tipos de folhas de tabaco (Burley, Bright e Oriental) ⁴⁶.

O poder calorífico superior da torta residual e do biochar ficaram muito próximos, com um valor ligeiramente superior para o biochar, provavelmente devido ao carvão formado durante a pirólise da matéria orgânica. Estes valores são superiores a outros encontrados na literatura para amostras semelhantes ^{3,124}.

Yang et. al encontraram um menor poder calorífico para o tabaco, de 11,3 MJ.kg⁻¹, proveniente de resíduos de caule gerados pela colheita das folhas de tabaco ¹²⁴.

Os valores encontrados nesta análise demonstraram a viabilidade da utilização de resíduos na obtenção de energia, pois, além de apresentarem apreciável poder calorífico *in natura*, podem ser ainda submetidos à conversão térmica, gerando produtos que podem ser utilizados como fontes secundárias de energia. Um exemplo seria a aplicação em caldeiras, para a geração do próprio combustível que está sendo utilizado o resíduo, assim obtendo um ciclo completo deste, gerando uma menor geração de resíduos ^{204,205}.

4.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A TGA foi realizada com o propósito de verificar o comportamento de perda de massa, assim como a estabilidade térmica da torta residual da semente de tabaco. No termograma apresentado na **Figura 8**, pode-se observar a curva da perda de massa relativa à degradação térmica da torta residual da amostra (em verde) e da derivada desse perfil de perda de massa (em azul), com os valores extraídos da análise apresentados na **Tabela III**.

A perda inicial de massa ($m \sim 4,1\%$, $T=67,2^\circ\text{C}$) é atribuída à evaporação de água e de desprendimento de CO_2 . Na sequência, ocorre a eliminação da água residual e inicia-se a degradação da biomassa. A partir de $252,5^\circ\text{C}$, os compostos orgânicos voláteis começam a ser eliminados, como também os semi-voláteis, em $380,3^\circ\text{C}$. Somente após $T= 493,3^\circ\text{C}$ os compostos orgânicos fixos são degradados ^{206,207}, restando aproximadamente 33,2 % de massa residual inorgânica, que contém carvão residual e cinzas. A partir dos resultados desta análise, pode-se concluir que a queima total da biomassa ocorre a temperaturas inferiores a 750°C . Desta forma, a temperatura de 700°C foi definida para os processos de pirólise.

Tabela III: Perdas de massa verificadas pela análise termogravimétrica com a torta residual da extração da semente de tabaco.

Estágio	T _i (°C)	T _f (°C)	Perda de Massa (%)	Significado da Perda ^{206,207}
1	0	67,2	4,1	Perda de CO ₂ e água
2	67,2	252,5	7,8	Orgânicos voláteis
3	252,5	380,3	42,1	Orgânicos semi-voláteis
4	380,3	493,3	13,4	Orgânicos fixos
Resíduo	---	---	33,2	Carvão e cinzas

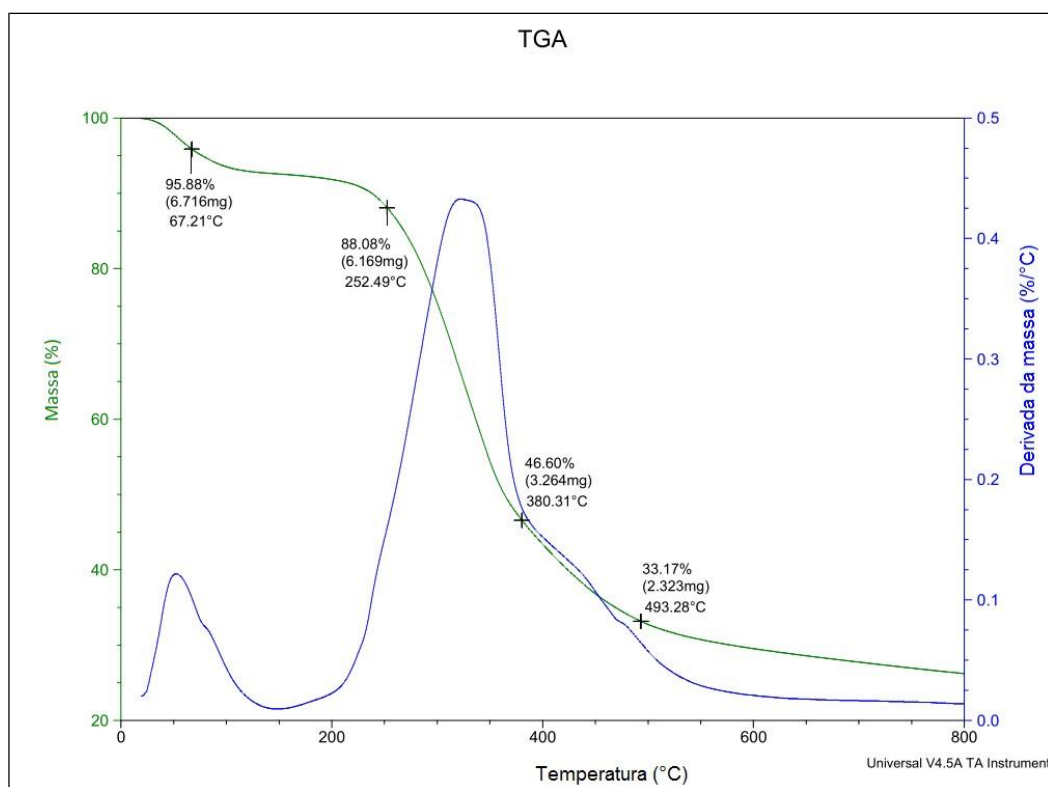


Figura 8: Curva termogravimétrica da torta residual da semente de tabaco, antes da pirólise, com as regiões de perda de massa registradas.

A principal degradação térmica ocorreu entre 250 e 500°C. O pico obtido em aproximadamente 260°C é atribuído a decomposição térmica de celulose, hemicelulose, açúcares, etc¹¹⁷.

Para efeito de comparação, apresenta-se a curva da **Figura 9**, adaptada de Wang et al.²⁰⁸, onde se observa a perda de massa da lignina, hemicelulose e celulose, as quais são importantes parâmetros em relação à produção de carvão vegetal. A análise dos perfis das **Figuras 6 e 7** sugere que a biomassa da torta residual da semente de tabaco seja mais semelhante à hemicelulose.

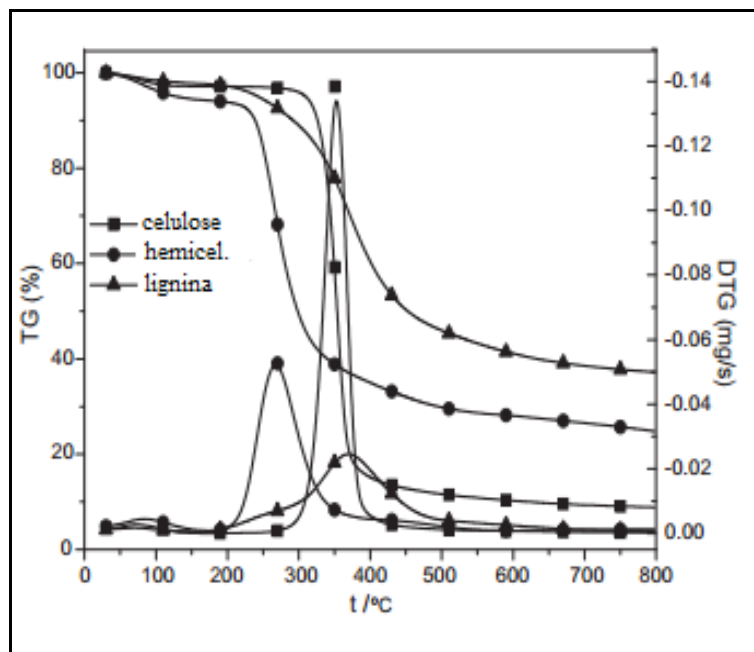


Figura 9: Análise termogravimétrica da lignina e celulose, adaptada de Wang et al., 2011

No gráfico representado pela **Figura 8**, na zona inicial de aquecimento (até aproximadamente 100°C) há a perda de umidade; após, a biomassa começa a entrar em decomposição: entre 350 e 500°C há a decomposição da celulose e lignina, sendo mais acentuada a da lignina em maiores temperaturas (>500°C) ²⁰⁹.

Em geral, os biochars derivam, principalmente, da lignina e alguns da hemicelulose, provavelmente devido às ligações covalentes que evitam seu desprendimento durante a pirólise ²⁸.

4.2.3 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

Também neste caso incluiu-se o bio-óleo, para facilitar a discussão dos resultados. Na **Figura 10**, podem-se visualizar os espectros de transmitância da torta residual da semente de tabaco (biomassa) **(a)**, do bio-óleo **(b)** e do biochar **(c)**. A partir destes espectros, foi possível identificar a faixa de absorção de cada grupo funcional presente na torta residual da semente de tabaco.

Em contraste com o espectro da biomassa e do bio-óleo, os quais apresentam bandas características de diferentes grupos **(Figura 10a e 10b)**, o espectro do biochar **(Figura 10c)** apresentou poucas bandas referentes aos grupos funcionais. Isso demonstra

que a pirólise provocou a conversão e/ou remoção de grupos funcionais da biomassa, resultando em, principalmente, matéria inorgânica.

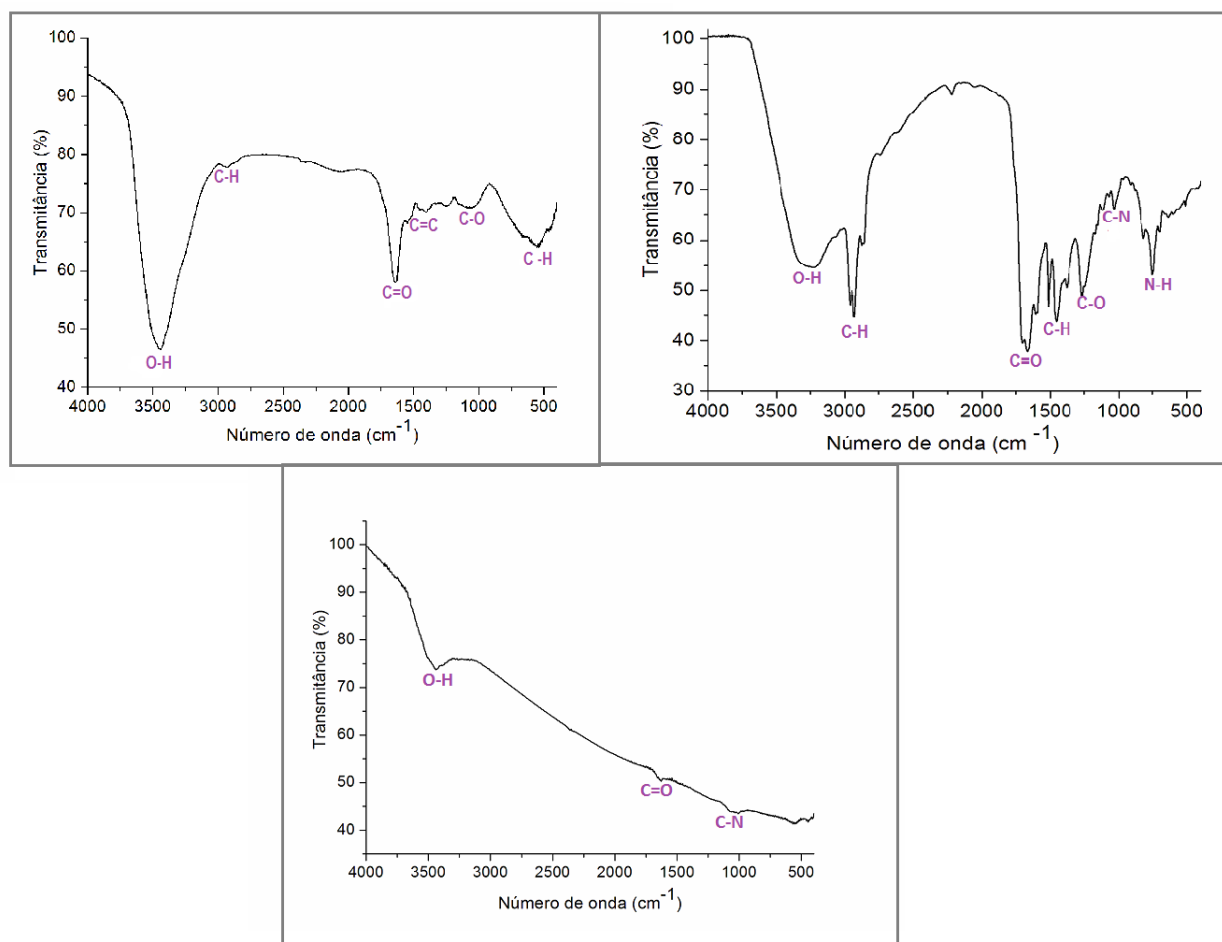


Figura 10: Espectros obtidos na análise de infravermelho para a torta residual da semente de tabaco (biomassa) (a), o bio-óleo obtido após processo de pirólise (b) e o biochar também proveniente da pirólise (c).

No espectro da torta residual da semente de tabaco (**Figura 10a**), a banda mais alargada entre 3500 e 3300 cm^{-1} corresponde à deformação axial O–H das funções químicas de fenóis, alcoóis e ácidos, como também pode ser devido à água residual na biomassa. Na mesma região, também pode corresponder a uma junção com outra banda, referente à N-H de amidas. No bio-óleo (**Figura 10b**), assim como na biomassa, essa banda também pode corresponder aos ácidos graxos livres. No espectro do bio-óleo também há a deformação axial de C-N na região em torno de 1100 cm^{-1} ^{13,210}. Dessa forma, pode-se observar que no espectro do bio-óleo encontram-se grupos funcionais os quais estão em concordância com a análise em cromatografia gasosa (GC/MS e GC×GC/qMS).

Com base na literatura, pode-se fazer um resumo das outras bandas encontradas nos espectros da **Figura 10**, em especial **10a** e **10b** ^{13, 210,211}.

- Entre 3000 e 2750 cm^{-1} : estiramento C – H do carbono sp^3 dos alcanos;
- Entre 2830 e 2695 cm^{-1} : deformação axial da maior parte dos aldeídos;
- Entre 1750 e 1675 cm^{-1} : deformação axial de lactonas ou ésteres alquílicos.
- Em aproximadamente 1715 cm^{-1} : banda C=O correspondente aos ácidos graxos ou amidas.
- Entre 1650 e 1675 cm^{-1} : ligações duplas conjugadas em um anel aromático;
- Em aproximadamente 1400 cm^{-1} : deformação angular C-H dos alcenos;
- Entre 1250 e 1000 cm^{-1} : deformação axial C – O de fenóis e álcoois;
- Em aproximadamente 750 cm^{-1} : a deformação axial C – H fora do plano correspondente aos aromáticos;
- Entre 750 e 650 cm^{-1} : estiramento de CH_2 .

Na **Figura 10c** observa-se que há um resíduo de material orgânico, devido às bandas ainda existentes, mas com intensidade muito baixa, referentes ao estiramento O–H de ácidos graxos ou umidade ($\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$) e, em aproximadamente 1700 cm^{-1} observou-se a deformação axial referente a C=O de ácidos graxos. Em torno de 1100 cm^{-1} , observa-se uma pequena banda, a qual pode ser devido à ligação C-N.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV da torta residual da semente de tabaco, assim como o do biochar e das cinzas, são mostradas na **Figura 11a, 11b e 11c**, respectivamente, em diferentes aumentos. Observe-se que as cinzas foram obtidas por calcinação em mufla da biomassa original, como descrito no *item 3.3.2* da parte Experimental.

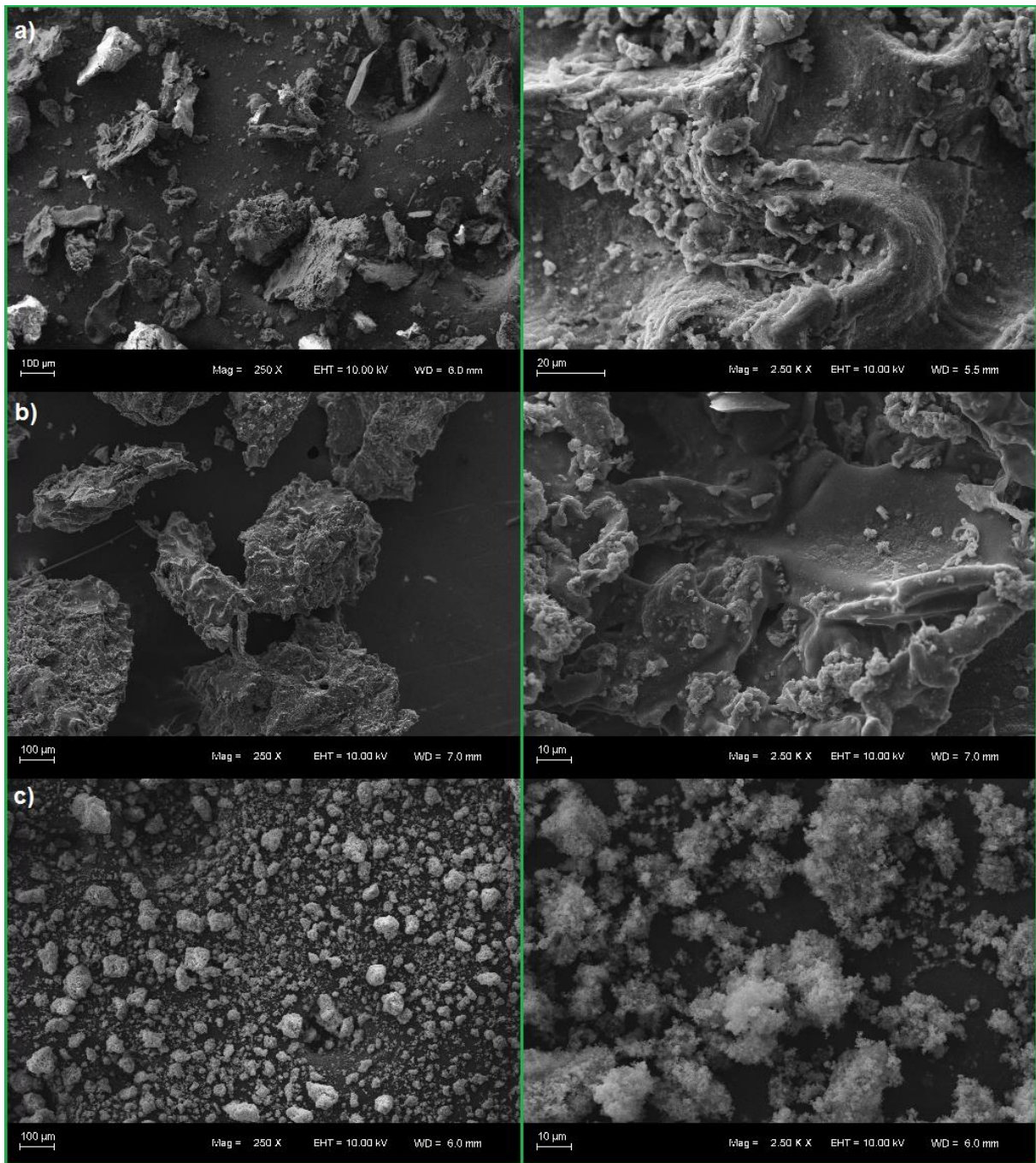


Figura 11: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da torta residual da semente de tabaco (biomassa) **(a)**, do biochar **(b)** e das cinzas (material incinerado em mufla) **(c)**, a diferentes ampliações (aumento de 250 e 2500 vezes, na esquerda e direita, respectivamente).

Como se pode observar, as amostras apresentam uma morfologia heterogênea, com regiões de estrutura de diferentes tamanhos de poros. É demonstrada uma predominância em tamanhos de poros menores. Tanto a biomassa quanto o biochar apresentaram uma estrutura mais compacta, mesmo observando a imagem de maior aumento (2500 vezes). Há algumas

regiões de textura fibrosa na torta residual (**Figura 11b**). A **Figura 11c** apresentou uma estrutura um pouco mais uniforme que as demais (**11a e 11b**).

Na **Figura 12**, está apresentada a imagem de MEV para o biochar após o processo de ativação. De acordo com a Figura, pode se observar melhor a porosidade no biochar após o processo de ativação, devido à eficácia do processo. Portanto, através dessa análise, pôde-se observar a morfologia dos materiais analisados.

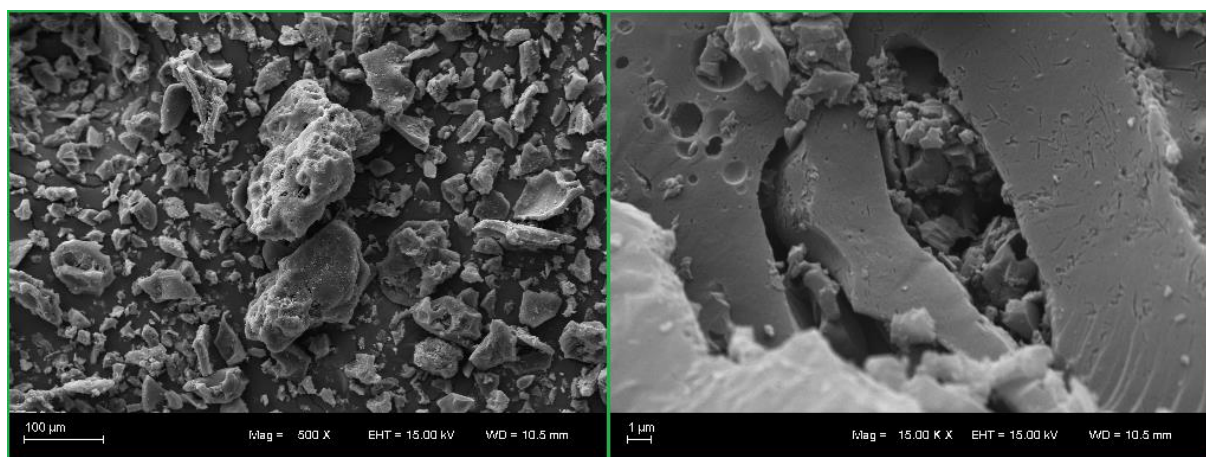


Figura 12: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do biochar da torta residual da semente de tabaco energético, após o processo de ativação, em diferentes ampliações (aumento de 500, à esquerda e 15000 vezes, à direita).

4.2.5 Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP – OES)

As análises por ICP-OES foram realizadas com o objetivo de verificar o teor de metais presentes tanto na torta residual da semente de tabaco quanto no biochar e assim, averiguar a viabilidade de utilização do biochar proveniente da pirólise como fonte de nutrientes para o solo (como N, P, K, Fe, etc). Os resultados da determinação dos metais, assim como a determinação do nitrogênio por Kjeldahl da torta residual da semente de tabaco e do seu respectivo biochar estão na **Tabela IV**. Estes foram calculados pela média de duas determinações e expressados em base seca. O limite de detecção é calculado relacionando-se o sinal emitido pelo branco repetidas 10 vezes e pelo desvio-padrão dessas 10 medições.

De uma forma geral, o biochar foi enriquecido na maioria dos elementos analisados, excetuando-se o Nitrogênio e o Enxofre, o que era esperado por gerarem compostos voláteis ou solúveis no bio-óleo produzido, sendo assim arrastados para a fase oleosa. Na **Tabela IV** estão apresentados os resultados, de forma que os elementos que possuem maior concentração estão expressos porcentagem mássica %(m/m) e os com menor concentração, expressos em mg/Kg. Como se pode observar na **Tabela**, para ambas

as amostras, os metais pesados (cádmio, cromo e chumbo) estão presentes em baixíssimas concentrações, sendo o cádmio e chumbo abaixo do limite de detecção. Os metais que estão em maior quantidade na biomassa e no biochar são, além do nitrogênio, o potássio e o fósforo, destacados na **Tabela**, os quais são essenciais para o solo, já que são benéficos e até essenciais para as plantas e a saúde humana ^{212,213,214}.

Tabela IV: Determinação dos metais totais da torta residual da semente de tabaco (biomassa) e do biochar originado do processo de pirólise.

Elementos	Biomassa	Biochar	Limite de Detecção
Nitrogênio	6,6%(m/m)	4,5%	0,01%(m/m)
Fósforo	0,91%(m/m)	3,4%	0,01%(m/m)
Potássio	1,2%(m/m)	4,7%	0,01%(m/m)
Cálcio	0,17%(m/m)	0,6%	0,01% (m/m)
Magnésio	0,51%(m/m)	1,8%	0,01%(m/m)
Enxofre	0,34%(m/m)	0,07%	0,01%(m/m)
Ferro	246 mg/kg	880 mg/kg	4 mg/kg
Zinco	105 mg/kg	318 mg/kg	2 mg/kg
Manganês	92 mg/kg	313 mg/kg	2 mg/kg
Sódio	92 mg/kg	164 mg/kg	0,2 mg/kg
Cobre	24 mg/kg	87 mg/kg	0,6 mg/kg
Cromo	5 mg/kg	13 mg/kg	0,4 mg/kg
Níquel total	1 mg/kg	3 mg/kg	2 mg/kg
Arsênio	< 2 mg/kg	3 mg/kg	4 mg/kg
Cádmio	< 0,2 mg/kg	< 0,2 mg/kg	0,4 mg/kg
Chumbo	< 2 mg/kg	< 2 mg/kg	2 mg/kg
Selênio	< 4 mg/kg	< 4 mg/kg	5 mg/kg

A literatura também descreve a possibilidade de utilização do biochar do tabaco em ração para suínos. De acordo com estudos, a presença de metais e minerais na ração suína pode ser um fator positivo tendo em vista a baixa capacidade de aproveitamento digestivo dos suínos ²¹⁵. As análises aqui apresentadas indicam que não haveria problemas sob o aspecto toxicológico envolvendo metais pesados, caso fosse dado este destino ao resíduo aqui estudado.

4.2.6 Isotermas de Adsorção de Nitrogênio – Brunnauer Emmet Teller (BET)

A partir da curva de adsorção de N₂ para o biochar, foi possível ver que há uma baixa adsorção de nitrogênio, devido a sua baixa área superficial, em torno de **7,8 m²g⁻¹**. Os valores de áreas de superfície muito baixas sugerem que poros podem ser parcialmente fechados, dificultando o acesso para adsorção. Este resultado significa que não seria indicado o uso desse biochar como adsorvente. Sharma et al. (2002) caracterizaram o biochar do tabaco com BET e encontraram baixas áreas superficiais, no máximo de 8m²g⁻¹.⁴⁶

Entretanto, após a queima do biochar em mufla para a determinação do teor de cinzas (ver *item 3.3.2*), obteve-se um aumento da área superficial de **50 m²g⁻¹** para as cinzas. Isso pode ser explicado pela perda total dos compostos orgânicos. Portanto, ele pode ser viável como adsorvente, devido a ser originado de um material residual, sendo interessante ambientalmente.

Normalmente, a faixa típica de área superficial para o uso como adsorvente é de 100 até 3000 m²g⁻¹, mas os materiais mais utilizados comercialmente exibem uma área superficial na faixa de 300 até 1200 m²g⁻¹.^{216,217}.

Tentando melhorar ainda mais a capacidade de adsorção do biochar, mantendo alguns compostos orgânicos que podem ser auxiliares no processo de adsorção e enriquecimento do solo, procedeu-se à ativação do biochar conforme o *item 3.5.1*, e neste caso a área superficial aumentou consideravelmente, para **1800 m²g⁻¹**, demonstrando a grande eficácia dessa técnica. Portanto, com esse grande aumento da área superficial, o biochar ativado tornou-se um material de grande potencial de adsorção. O gráfico da distribuição dos poros do resíduo sólido ativado está na **Figura 13**.

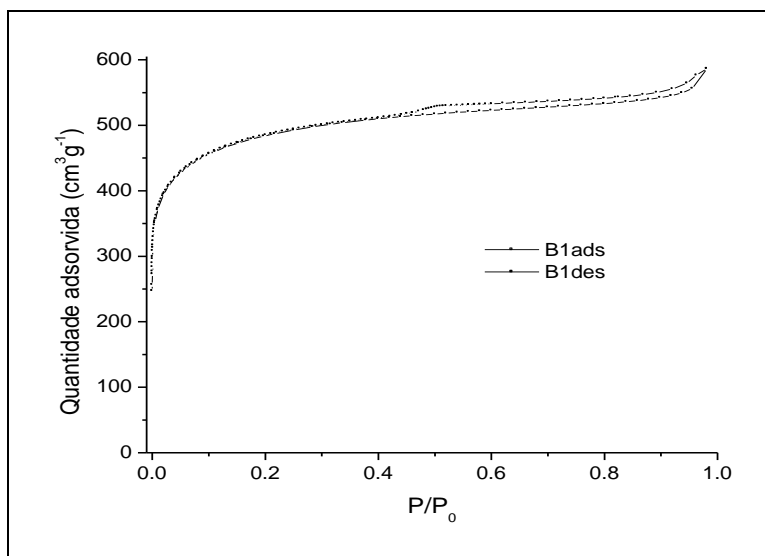


Figura 13: Isoterma de adsorção de N₂ para o Biochar Ativado (B1), através do método BET.

O perfil de adsorção é típico de materiais microporosos (abaixo de 2 nm), sendo uma histerese do tipo I²¹⁸. Isso porque para baixos valores de P/P₀ há uma curva que corresponde ao rápido preenchimento dos poros pelo nitrogênio, formando a monocamada^{206, 218}. Também há uma região de mesoporos. Através dos gráficos da **Figuras 14 (a) e (b)**, pelos métodos BJH e DFT, pode-se observar a distribuição dos poros.

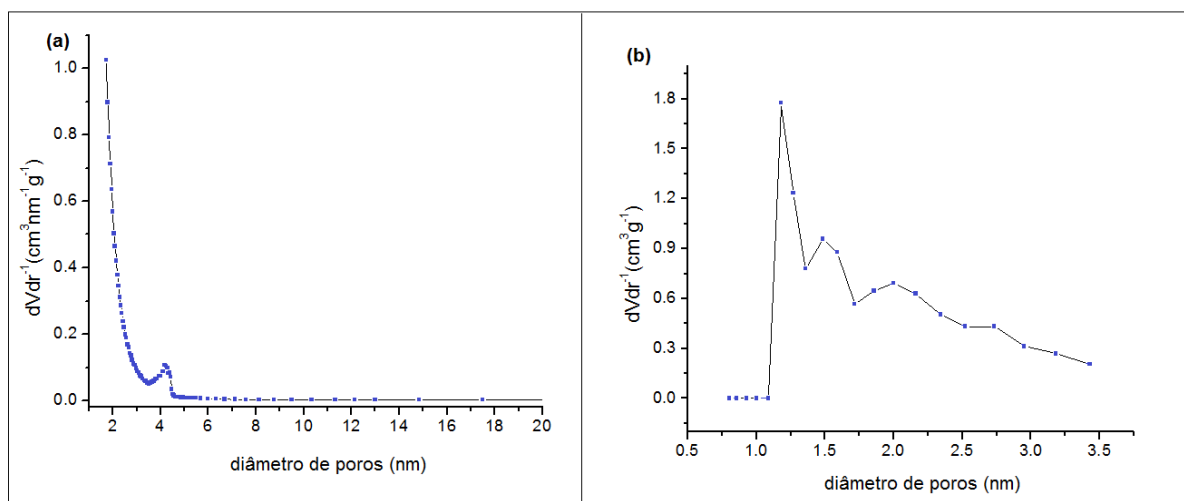


Figura 14: Distribuição de microporos através (a) do método BJH (Barret, Joyner e Halenda) para o Biochar Ativado (B1), de acordo com Horvath & Kawazoe²¹⁹, e (b) DFT (Teoria de Densidade Funcional), para o Biochar Ativado (B1).

A **Figura 14(a)** está indicando a região de mesoporos, em uma pequena elevação, em aproximadamente 4nm, e abaixo de 2 nm, uma grande região de microporos. Na **Figura 14(b)** também podemos observar essa grande quantidade de microporos no material, principalmente com diâmetro de poros entre 1,0 e 1,5 nm. Portanto, o material é indicado para adsorção de moléculas pequenas, como dióxido de carbono (CO₂), água (H₂O), monóxido de carbono (CO), etc.^{177, 220-222}. Esse resultado é bastante promissor e será parte de trabalhos futuros, estando for à do escopo original deste trabalho.

4.2.7 Difração de Raios-X (DRX)

A **Figura 15** representa o gráfico de Varredura de Difração de Raios-X, na faixa de 2θ de 0 a 60°, para o biochar da torta residual da semente de tabaco energético. Como se pode observar há somente uma região de fase cristalina, a qual possui a presença de picos. O material é praticamente todo amorfo.

Na **Tabela V** estão apresentados os compostos tentativamente identificados, que se encontram na região de fase cristalina, através do banco de dados *Crystallographica Search-Match*. Entretanto, esta é uma análise pouco precisa e considerada apenas com uma tentativa

de identificação, que não permite confirmar a presença destes compostos com maior grau de certeza. Por outro lado, a literatura indica a presença de compostos nitrogenados, o que foi confirmado nesta análise ^{59, 223-225}.

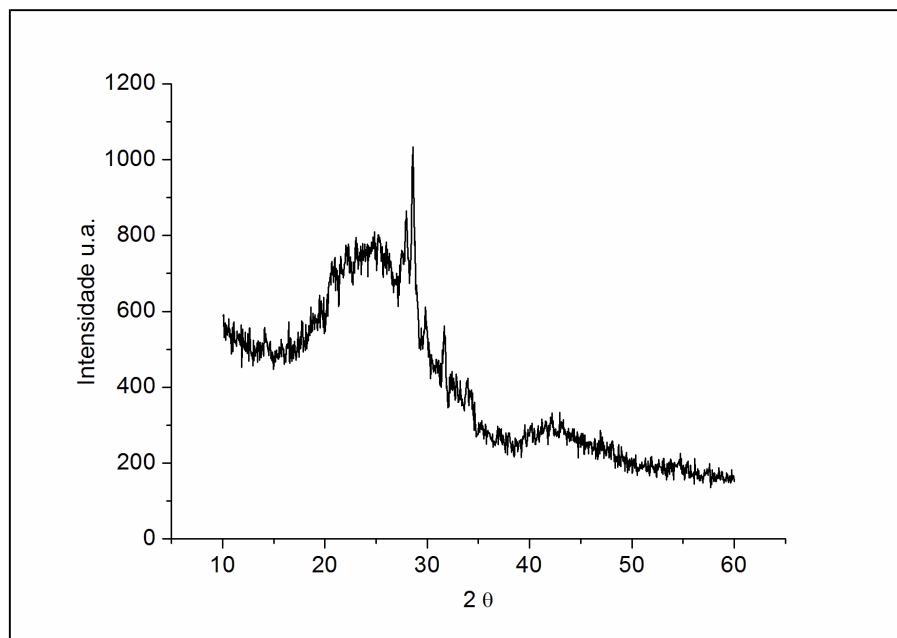


Figura 15: Gráfico com os dados de Difração de Raios-X para o biochar da torta residual da semente de tabaco energético ($0^\circ < 2\theta < 60^\circ$).

Tabela V: Identificação tentativa dos compostos da região cristalina do biochar proveniente da pirólise do tabaco energético, através do banco de dados *Crystallographica Search-Match Version 3,0,1,1*.

2- θ	Distância (d)	Intensidade	Possíveis Compostos
27.54	3.23	734	Nitreto de fosforila (PON) e Silicato de Zinco de Potássio [$K_2(ZnSi_3O_8)$], Cianeto de hidrogênio (HCN)
27.91	3.19	817	Silicato de Zinco de Cálcio ($CaZnSi_3O_8$), Ácido 6-hidroxicotínico ($C_6H_5NO_3$)
28.56	3.12	976	Nitrato de amônio [$Na(NO)_3$] e Silicato de Zinco de Cálcio ($CaZnSi_3O_8$) Nitrato de amônio [$Na(NO)_3$], 5-amino-7-hidroxi-3H-1,2,3-triazol-(5,4-d) pirimidina ($C_4H_4N_6O$) e Ácido 6-hidroxicotínico ($C_6H_5NO_3$)
29.81	2.99	578	α -azida de sódio (NaN_3), Cianeto de hidrogênio (HCN)
31.64	2.83	526	α -azida de sódio (NaN_3), 5-amino-7-hidroxi-3H-1,2,3-triazol-(5,4-d)pirimidina $C_4H_4N_6O$)
33.90	2.64	401	Silicato de Zinco de Potássio ($KZnSi_3O_8$), Ácido 6-hidroxicotínico ($C_6H_5NO_3$)
34.25	2.62	370	Silicato de Zinco de Cálcio ($CaZnSi_3O_8$) e Silicato de Zinco de Potássio [$K_2(ZnSi_3O_8)$], 1-metiluracila ($C_5H_6N_2O_2$)

4.2.8 Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios-X (XPS)

A **Figura 13** representa o espectro de XPS de varredura do biochar proveniente da pirólise do tabaco energético, mostrando uma faixa de energia até 1440 eV, e em destaque as regiões de picos de carbono (C 1s) e nitrogênio (N 1s), respectivamente.

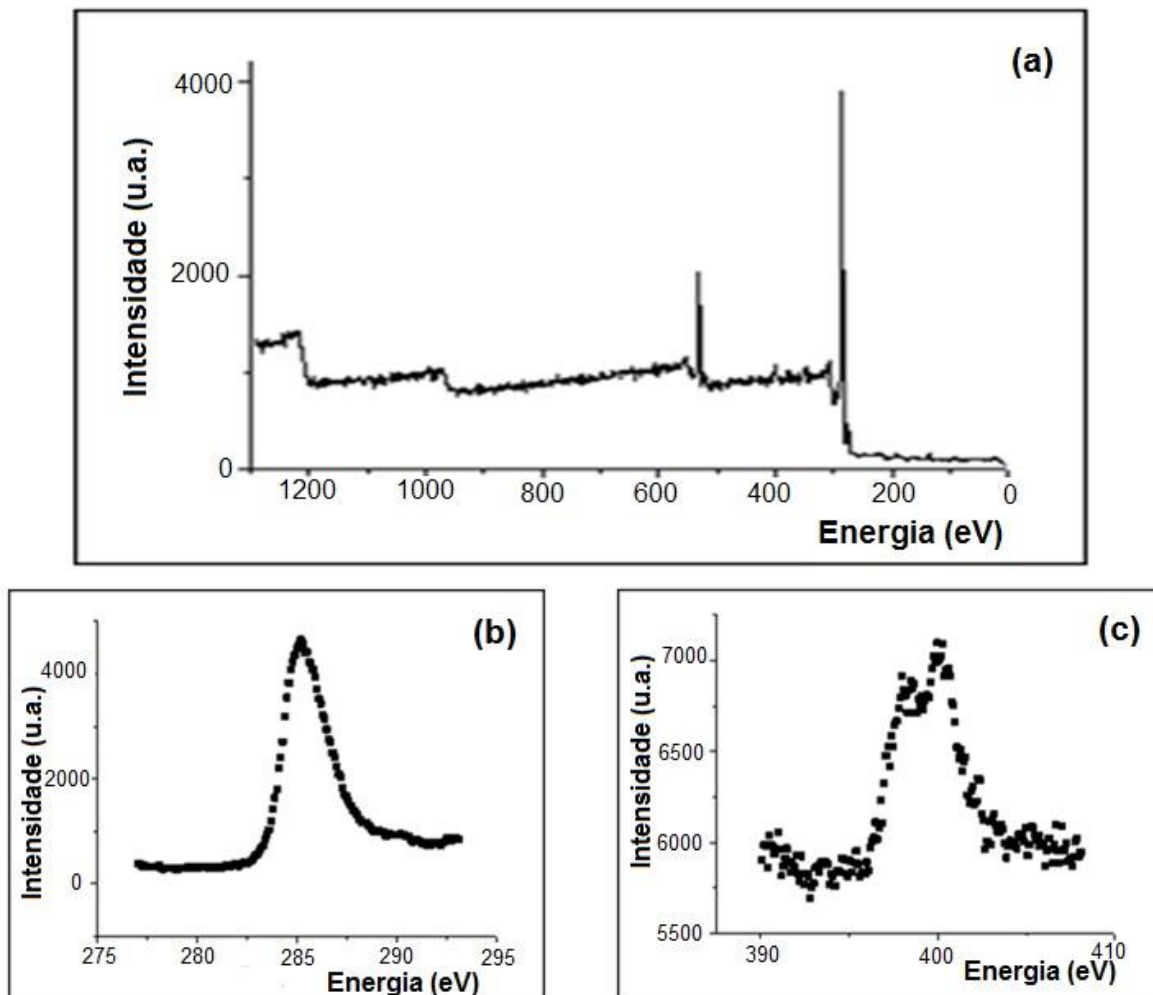


Figura 16: Espectro de XPS de varredura (SCAN) do biochar obtido pela pirólise da torta residual da semente de tabaco energético (a); Região do Espectro de XPS para C 1s (b) e Região do Espectro de XPS para N 1s (c).

Conforme apresentado na **Figura 16(b)**, há o pico na região de energia em torno de 285 eV, responsável por átomos de carbono (C 1s) na superfície, podendo ser ligações C-C de alifáticos ou aromáticos, $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ de hidrocarbonetos, ou $\text{C}=\text{C}$ de alifáticos ^{143,226,227}.

Na **Figura 16(c)**, há a região dos picos de nitrogênio (N 1s), em torno de 401 eV e 397 eV, podendo-se dizer que há a possibilidade de ter na superfície compostos nitrogenados com hidrogênio (NH_3 ou NH_4) ou ligação C – N de aminas, amidas, piridinas, pirróis ou nitrilas ^{147,226,228}. Também haveria a possibilidade de ser um nitrato de amônia ou

nitrito, que geralmente tem a energia de ligação em torno de 403 eV²²⁹. Para compostos nitrogenados com oxigênio (por ex: nitratos), a energia de ligação aumentaria, sendo em torno de 407 eV^{143,147,227}.

Portanto, de acordo com a **Figura 16(c)**, é mais provável que estejam presentes ligações de nitrogênio com carbono ou hidrogênio (aminas, nitrilas, etc) do que a presença de nitratos. Provavelmente, o biochar originado da pirólise do tabaco energético não seria o material mais indicado para utilizar no solo como fertilizante, mesmo não tendo uma quantidade detectável de metais pesados. Os tipos de compostos nitrogenados encontrados pela análise XPS podem ser tóxicos para o solo.

4.2.9 Teste de aplicação como carga em artefatos de borracha

Através dos ensaios dos corpos de prova realizados no tensiômetro, gerou-se um gráfico no Origin de tensão×deformação, o qual está apresentado na **Figura 17**, comparando a borracha SBR “pura”, com adição do negro de fumo e adição de biochar.

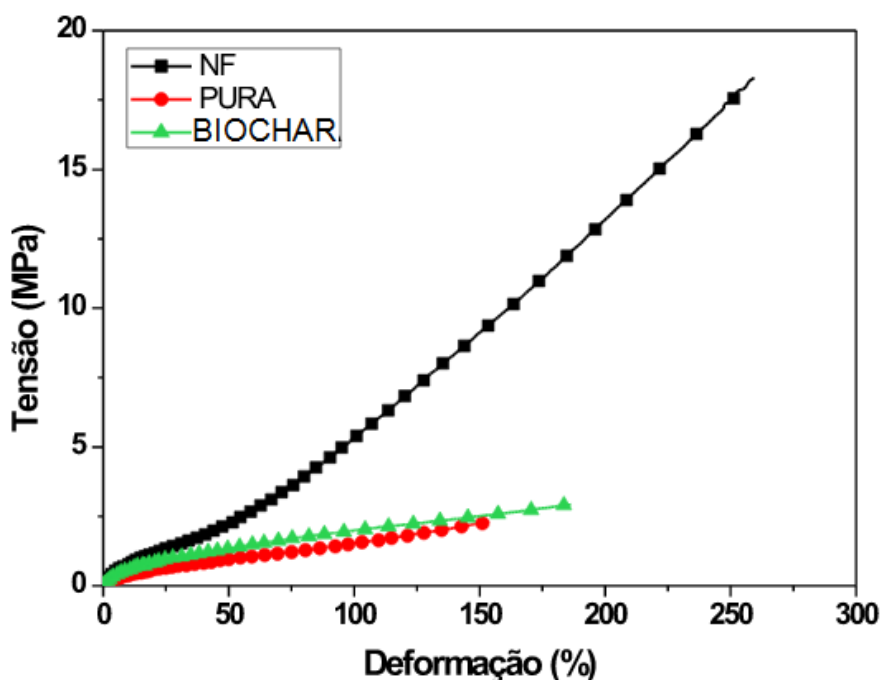


Figura 17: Curva de Tensão versus deformação para os corpos de prova de borracha SBR pura, com adição do negro de fumo e com a adição de biochar, nas mesmas concentrações (20% em massa).

Conforme observado na **Figura 17**, em comparação com o negro de fumo, o biochar não gerou uma boa resistência mecânica da borracha, com baixos valores de tensão e baixa elongação, pois logo se rompeu. A amostra com negro de fumo suporta tensões muito

maiores. Portanto, esse não seria um uso indicado para o biochar, somente se passasse por algum tratamento específico. De qualquer forma, seriam necessários mais testes.

Entretanto, poderia haver um potencial para vuso do biochar como carga de enchimento em artefatos (ex: tapetes) de material reciclado, barateando o custo desses produtos, nos casos em que a resistência à deformação não é um parâmetro importante.

4.3. SEGUNDA PARTE: ESTUDO DO BIO-ÓLEO E DAS FRAÇÕES

4.3.1 Rendimentos da extração ácido-base e da coluna de FeCl₃ e Chromosorb W

O gráfico da **Figura 18** apresenta os resultados em termos de rendimento para os dois processos de extração de compostos nitrogenados usados para o bio-óleo anidro obtido da pirólise da torta residual da semente de tabaco energético. Os dois tipos de procedimento tiveram o total de perdas bastante alto, entretanto, estas perdas já eram esperadas, pois a parte mais viscosa (maior peso molecular) do bio-óleo deve permanecer tanto adsorvida sobre Chromosorb W como nas paredes do frasco durante a extração ácido-base. Estas perdas são visíveis.

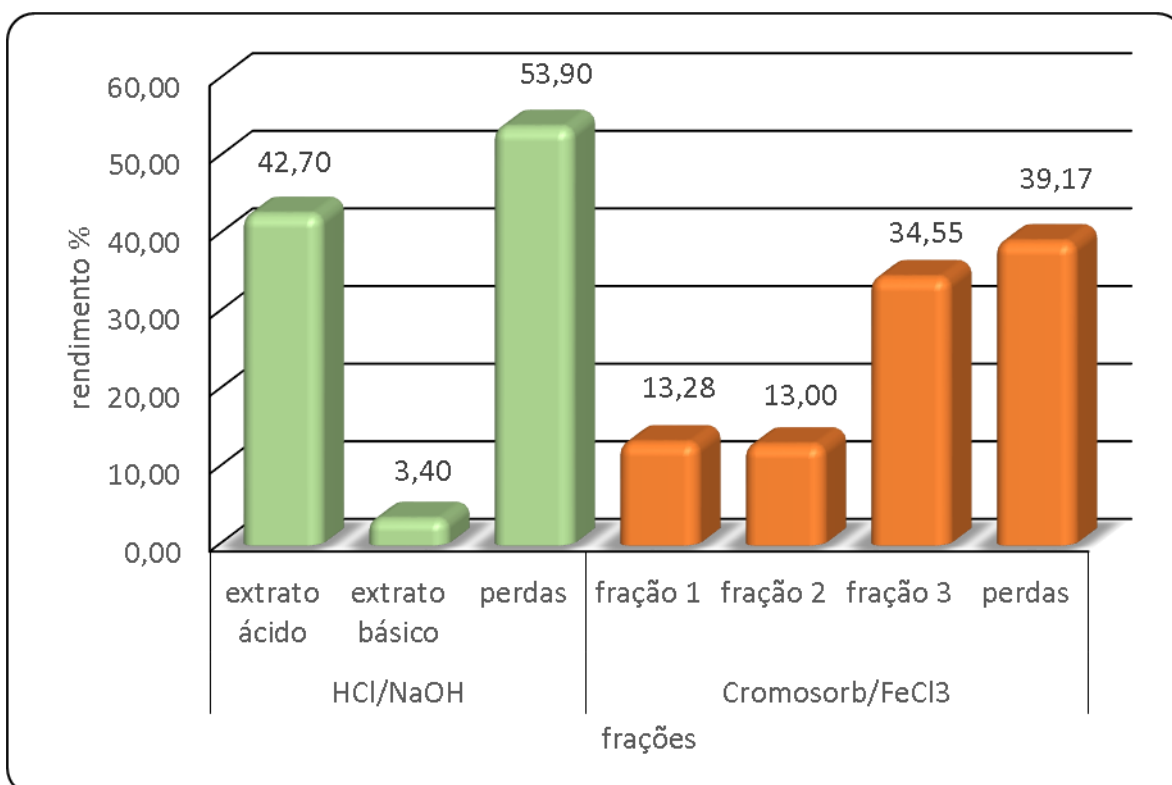


Figura 18: Rendimentos em massa (%) dos produtos originados dos dois fracionamentos aplicados ao bio-óleo anidro proveniente da pirólise da torta residual da semente de tabaco.

As frações 2 e 3 obtidas na coluna com Chromosorb W devem conter os compostos nitrogenados que também devem estar presentes na fração básica. Portanto, o processo de fracionamento apresentou melhores rendimentos que a extração ácido-base.

4.3.2. Caracterização Cromatográfica do Bio-Óleo e das Frações

4.3.2.1. Cromatografia Gasosa monodimensional com Detector de Espectrometria de Massas (GC/qMS)

Nesta etapa não foram considerados os índices de retenção, pois esta é uma análise inicial das amostras.

4.3.2.1.1 – Bio-óleo e Extração Ácido-Base

O cromatograma do íon total (TIC) do bio-óleo anidro da torta residual da semente de tabaco energético está apresentado na **Figura 19**. A **Figura 20** apresenta os cromatogramas para as Frações ácida e básica da extração com HCl e NaOH.

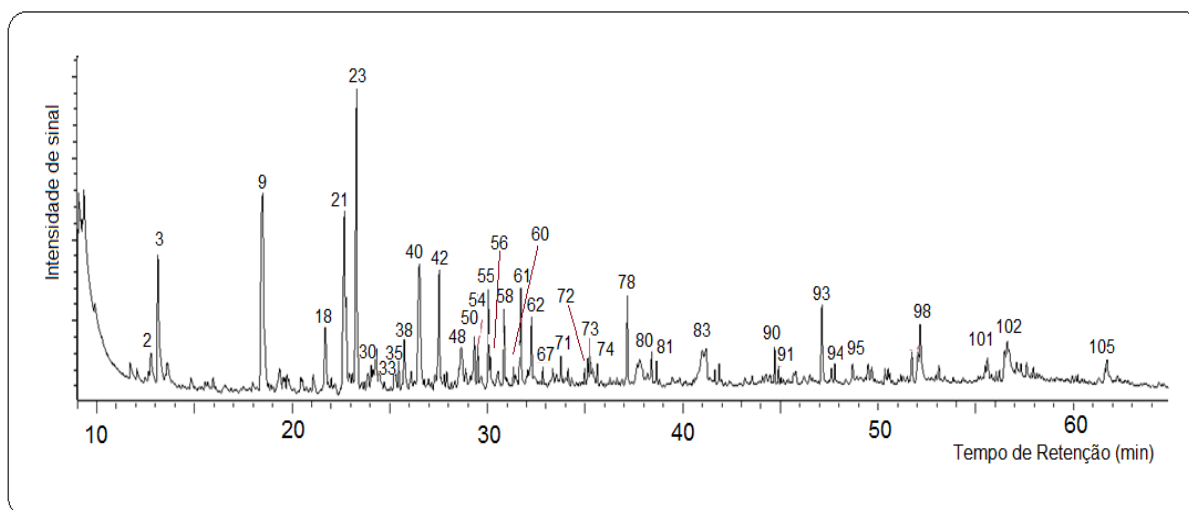


Figura 19: Cromatograma do Íon Total (GC/qMS modo SCAN) para a amostra de bio-óleo obtida da pirólise da torta residual da extração da semente de tabaco energético. *Condições descritas no item 3.4.2.1*

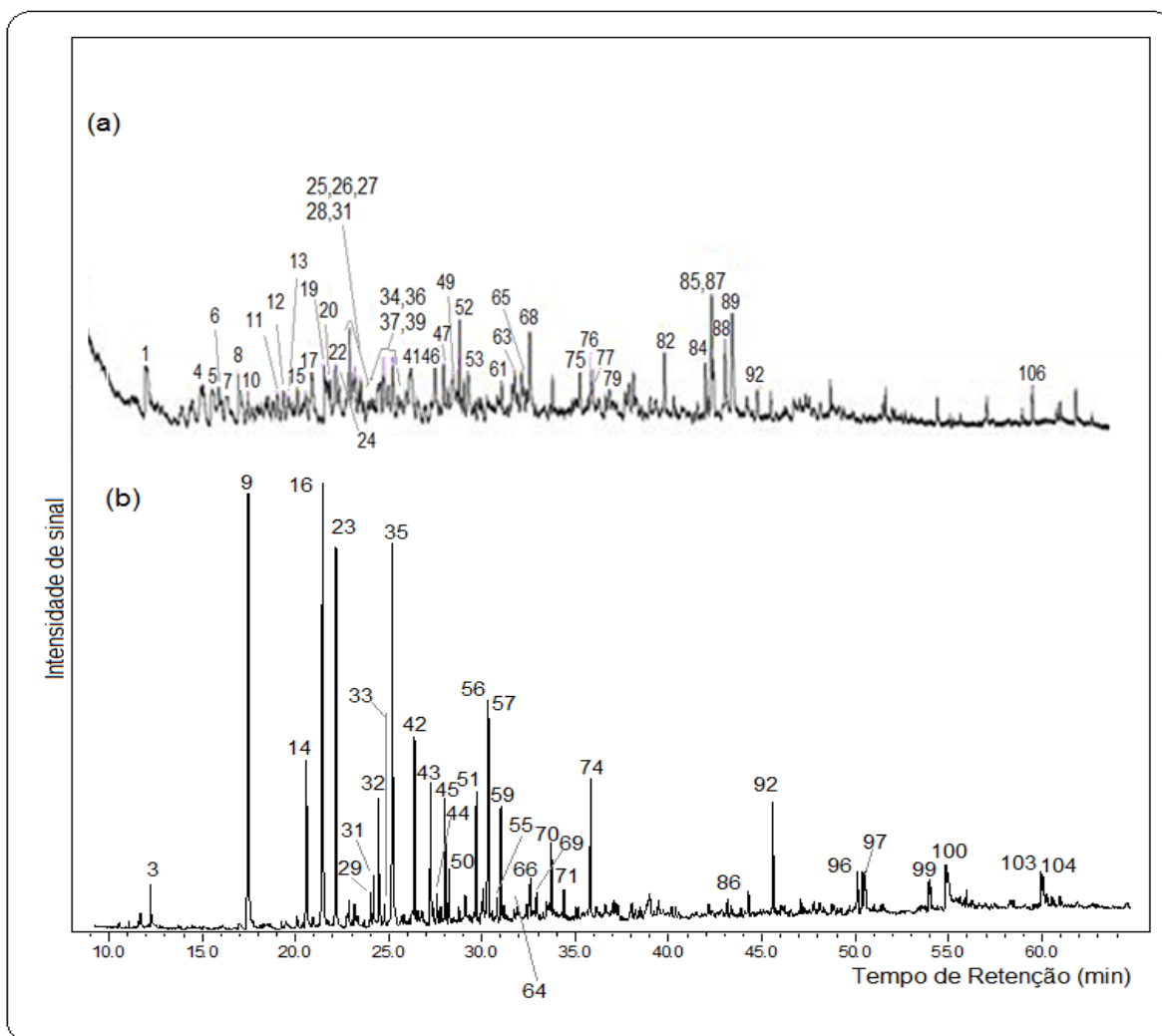


Figura 20: Cromatograma do Íon Total (GC/qMS modo SCAN) para as frações (a) básica, e (b) ácida provenientes da extração ácido-base aplicada ao bio-óleo. *Condições descritas no item 3.3.4.1*

A identificação tentativa e semi-quantificação dos picos está na **Tabela VI**. Foram considerados identificados os compostos que apresentaram similaridade com a biblioteca do equipamento acima de 85%. A semi-quantificação foi realizada pela comparação das áreas relativas percentuais dos compostos.

Tabela VI: Identificação tentativa qualitativa e semi-quantitativa (através da área %) dos constituintes do bio-óleo da torta residual da semente de tabaco e das frações ácida e básica obtidas por extração ácido-base, conforme cromatogramas das **Figuras 19 e 20**.

pico	tR	Nome do Composto	área(%)		
			bio-óleo	fração básica	fração ácida
18	21,60	Ácido benzóico	2,53	n.d.	n.d.
99	54,84	Ácido octadecenóico	n.d.	n.d.	1,46
102	56,40	Ácido octadecinóico	0,55	n.d.	n.d.
ácidos			3,09	n.d.	1,46

1	12,47	Nonadienol	n.d.	0,45	n.d.
2	12,66	Furano metanol	6,87	n.d.	0,93
4	15,57	C4-ciclohexenol	n.d.	0,58	n.d.
12	19,90	C4-ciclohexanol	n.d.	1,06	n.d.
54	30,00	Álcool benzílico	2,24	n.d.	n.d.
100	54,93	Hexadecadienol	n.d.	n.d.	0,82
101	55,50	n-Octadecenol	0,70	n.d.	n.d.
álcoois			9,81	2,09	1,75
22	22,73	C3-ciclohexenal	n.d.	3,69	n.d.
48	28,60	C1-benzaldeído	2,08	n.d.	n.d.
67	32,80	C3-fenoxi-benzaldeído	0,37	n.d.	n.d.
80	38,40	n-Nonenal	0,57	n.d.	n.d.
83	41,80	C4-fenoxi-benzaldeído	0,39	n.d.	n.d.
95	48,60	n-Heptadecenal	0,50	n.d.	n.d.
aldeídos			3,92	3,69	0,00
31	24,44	C1-Hidroxi-acetofenona	n.d.	2,31	0,46
56	30,07	Ciclononona	0,69	n.d.	1,07
62	32,20	Furanil-pentenona	1,51	n.d.	n.d.
73	35,20	Furanil-hexanona	1,51	n.d.	n.d.
85	43,09	C5-dihidrofuranona	n.d.	9,06	n.d.
cetonas			3,72	11,37	1,53
103	59,97	Hexadecadienoato de metila	n.d.	n.d.	0,67
ésteres			n.d.	0,00	0,67
11	19,60	Dimetoxibenzeno	n.d.	0,42	n.d.
43	27,23	Dihidro-benzofurano	n.d.	n.d.	3,89
58	30,80	Dimetóxi-tolueno	1,93	n.d.	n.d.
éteres			1,93	0,42	3,89
9	17,98	Fenol	15,33	n.d.	11,96
14	20,58	Metilfenol	n.d.	n.d.	4,04
16	21,45	Metilfenol	n.d.	n.d.	15,08
21	22,60	Metilfenol	10,65	n.d.	n.d.
23	22,74	Metoxifenol (guaiacol)	12,45	n.d.	9,73
29	24,03	C2-fenol	n.d.	n.d.	0,64
32	24,47	C2-fenol	n.d.	n.d.	3,32
35	25,20	C2-fenol	1,21	n.d.	9,72
38	25,70	C2-fenol	2,10	n.d.	n.d.
40	26,50	C2-fenol	8,28	n.d.	n.d.
42	26,94	C1-metoxi-fenol	3,59	n.d.	3,89
44	27,60	C3-fenol	n.d.	n.d.	0,84
49	28,81	Metoxi-propenil-fenol (Eugenol)	n.d.	0,60	n.d.
51	29,69	C2-metoxifenol	n.d.	n.d.	2,76
53	29,91	C5-Benzenodiol	n.d.	1,96	n.d.
55	30,05	C3-fenol	1,30	n.d.	0,36
59	31,01	Metoxi-vinil-fenol	n.d.	n.d.	2,42
64	32,47	Dihidro-indenodiol	n.d.	n.d.	0,47
66	32,57	Metoxi-propenilfenol	n.d.	n.d.	0,82
69	32,92	C3-metoxifenol	n.d.	n.d.	0,63

71	34,04	Metóxi Propenil fenol	0,56	n.d.	0,56
74	35,71	Metóxi Propenil fenol	0,52	n.d.	2,96
78	37,10	Metil Eugenol	2,39	n.d.	n.d.
fenóis			58,38	2,57	70,20
34	25,11	C3-benzeno	n.d.	3,20	n.d.
45	28,03	C4-Benzeno	n.d.	n.d.	2,72
60	31,30	n-deceno	0,32	n.d.	n.d.
72	35,14	n-Undecano	0,65	n.d.	n.d.
81	38,60	n-Tridecano	0,50	n.d.	n.d.
86	43,16	n-Tetradeceno	n.d.	n.d.	0,24
90	44,70	n-Pentadecano	0,85	n.d.	n.d.
91	44,90	n-Hexadecano	0,39	n.d.	n.d.
93	47,10	n-Heptadecano	3,02	n.d.	n.d.
94	47,70	Heptadecano	0,36	n.d.	n.d.
98	52,10	n-Octadecano	3,32	n.d.	n.d.
106	61,95	Docoseno	n.d.	0,60	n.d.
hidrocarbonetos			9,42	3,80	2,97
3	12,70	Hexanonitrila	1,22	n.d.	n.d.
5	16,04	Benzenodiamina	n.d.	4,56	n.d.
6	16,39	Pentanamida	n.d.	3,33	n.d.
7	16,79	Hexanamida	n.d.	1,07	n.d.
8	17,51	Amino-C2-pirazol	n.d.	1,41	n.d.
10	17,99	C4-piridina	n.d.	0,76	n.d.
13	20,47	Amino-C2-piridona	n.d.	0,44	n.d.
15	20,66	C1-(C1-propenil)-Imidazol	n.d.	1,08	n.d.
17	21,45	Isoquinolina	n.d.	0,62	n.d.
19	22,15	Benzodioxolamina	n.d.	1,40	n.d.
20	22,44	C3-Metoxi- pirazina	n.d.	0,76	n.d.
24	22,93	C4-amino-imidazol	n.d.	1,75	n.d.
25	23,36	C3-pirazol	n.d.	0,34	n.d.
26	23,47	Indol	n.d.	4,79	n.d.
27	23,79	C8-diamina	n.d.	1,00	n.d.
28	23,99	C1-quinolina	n.d.	1,01	n.d.
30	24,79	Benzonitrila	0,78	n.d.	1,01
33	24,30	Pentanamida	1,12	n.d.	n.d.
36	25,32	C1-pirrolidinil-piridina	n.d.	1,47	n.d.
37	25,59	C1-quinolina	n.d.	1,51	n.d.
39	25,83	C4-Metoxi-pirazina	n.d.	3,94	n.d.
41	26,83	Aminobenzilcianida	n.d.	6,08	n.d.
46	28,12	C2-oxazol	n.d.	1,56	n.d.
47	28,86	Benzenopropanonitrila	0,99	n.d.	1,31
50	28,58	C4- metoxipirazina	n.d.	2,51	n.d.
52	29,70	C2-benzenodiamina	n.d.	1,76	n.d.
57	30,32	C8-Piridina	n.d.	n.d.	6,97
61	31,71	C4-metoxipirazina	5,15	1,45	n.d.
63	32,42	C4-metoxipirazina	n.d.	1,80	n.d.
65	32,52	C6-pirazina	n.d.	0,20	n.d.
68	32,81	C2-pirazinil-C1-butanol	n.d.	1,74	n.d.
70	33,72	C1-indol	n.d.	n.d.	1,46

75	35,97	C3-indolizidina	n.d.	2,09	n.d.
76	36,55	C1-tetrahidro-isoquinolindiol	n.d.	0,65	n.d.
77	36,64	C1-butenil-piperidina	n.d.	1,83	n.d.
79	37,55	C3-fenil-imidazol	n.d.	1,65	n.d.
82	40,54	C4-Indol	n.d.	3,63	n.d.
84	42,80	C4-tetrahidro-pirrol-pirazina	n.d.	1,32	n.d.
87	43,18	C7-piperidina	n.d.	2,75	n.d.
88	43,82	C1-Pirido-indol	n.d.	3,98	n.d.
89	44,20	Amino-naftaleno-carbonitrila	n.d.	8,96	n.d.
92	45,58	Pirrolpropionitrila	n.d.	0,87	2,55
96	50,12	C4-hexahidro-pirrol-pirazinadiona	n.d.	n.d.	2,26
97	50,53	Dietoxitetrahidro-dipirrol	n.d.	n.d.	1,53
104	60,04	Erucilamida	n.d.	n.d.	0,45
105	61,70	Octadecenamida	0,48	n.d.	n.d.
compostos nitrogenados			9,74	76,07	17,53

A **Figura 21** apresenta um resumo dos dados apresentados nas **Figuras 19 e 20** e na **Tabela V**. A **Figura 22** apresenta a distribuição dos constituintes majoritários em cada amostra.

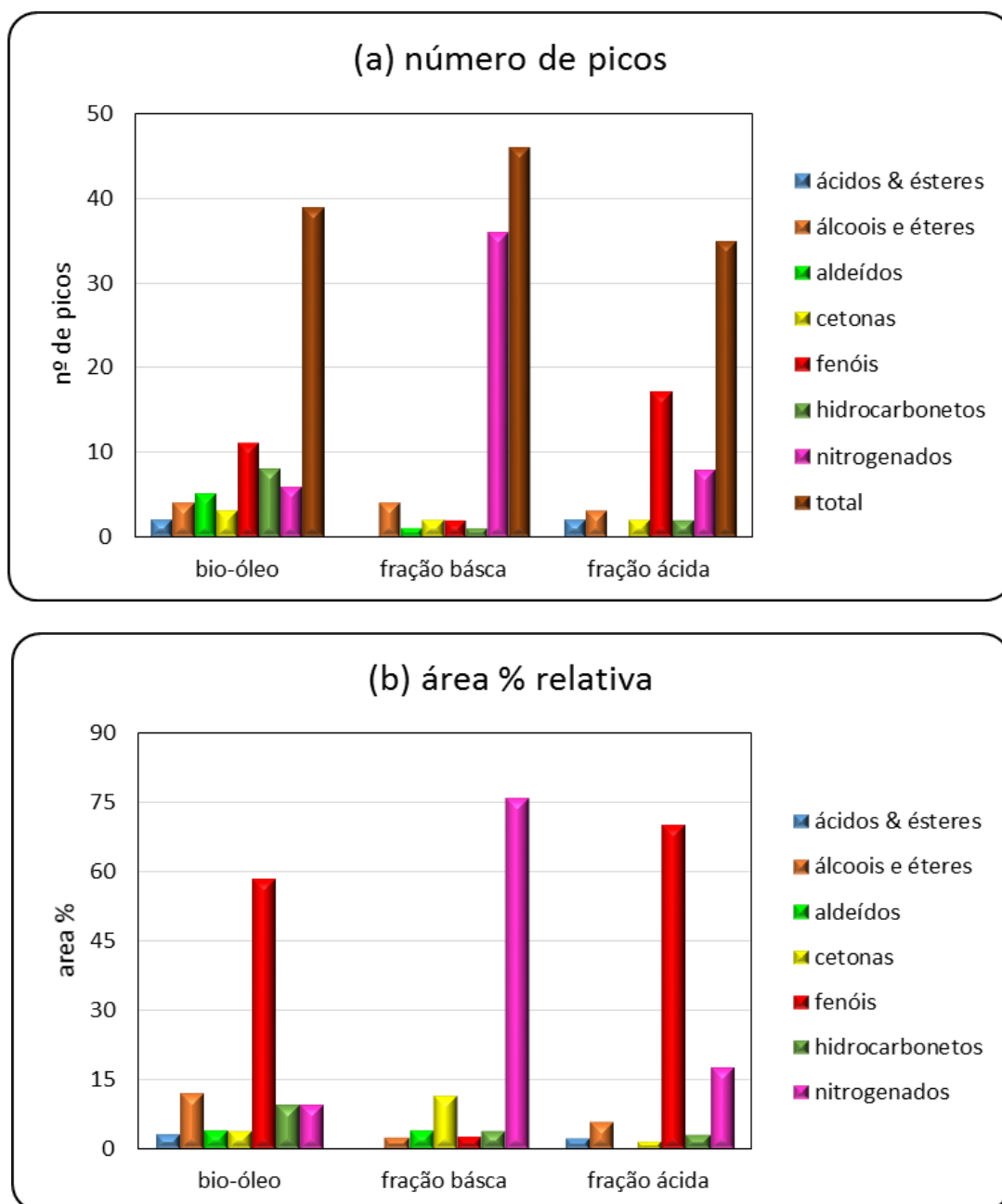


Figura 21: Resumo dos resultados qualitativos e semi-quantitativos para a análise cromatográfica monodimensional do bio-óleo e das frações ácida e básica; em relação ao nº de picos (a) e porcentagem em área (b).

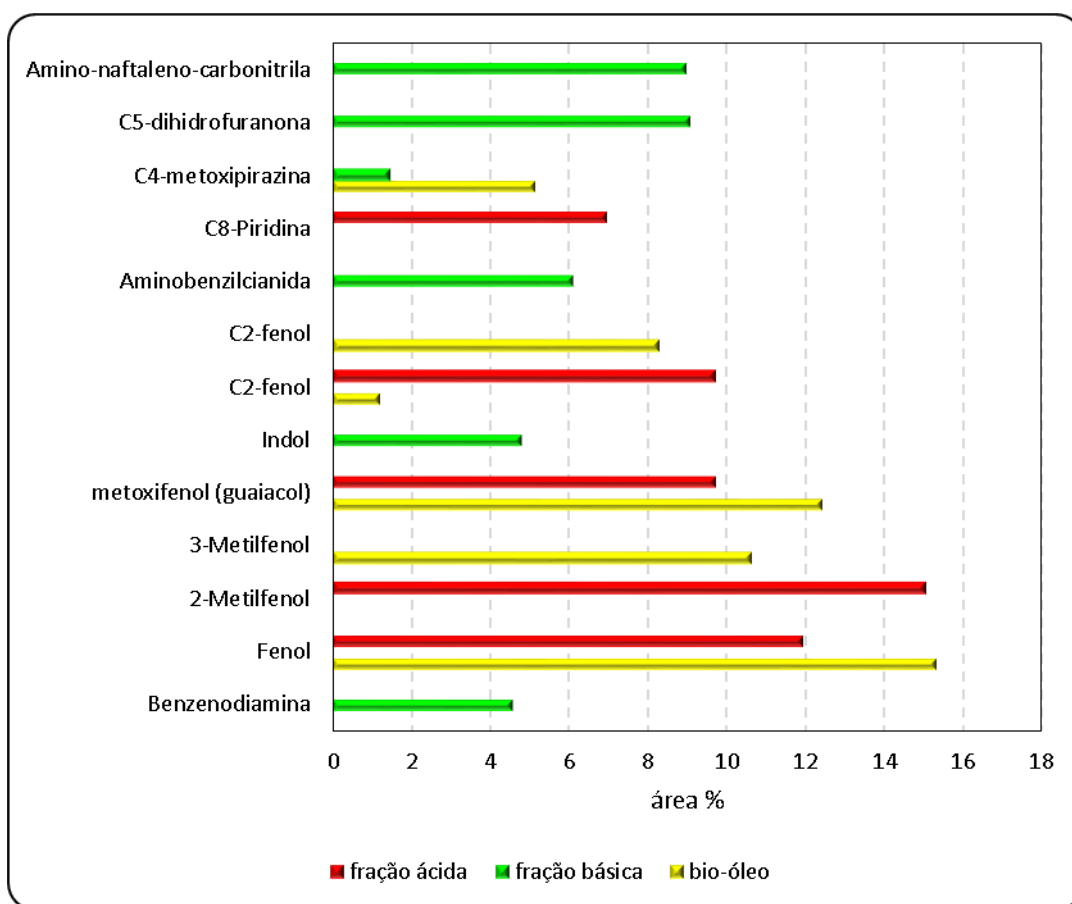


Figura 22: Compostos majoritários nas amostras de bio-óleo, fração ácida e fração básica conforme a análise cromatográfica monodimensional.

Conforme demonstrado na **Tabela VI**, **Figura 21(a)** e **22**, foram tentativamente identificados 39 compostos no bio-óleo, com predominância de compostos fenólicos, sendo o fenol (15,3% em área) e o guaiacol (12,4% em área), os compostos majoritários. O fenol tem inúmeras e já bem conhecidas utilizações industriais como na indústria de polímeros e resinas ^{230,231} e o guaiacol apresenta importância industrial e medicinal, podendo ser utilizado como expectorante, antisséptico, analgésico e utilizado em medicamentos para asma e bronquite, e também é utilizado na preparação do eugenol e da vanilina ²³².

O bio-óleo apresentou também cerca de 10 % de compostos nitrogenados além de hidrocarbonetos, ésteres, cetonas, álcoois, aldeídos e ácidos carboxílicos. Conforme descrito anteriormente, a presença de compostos nitrogenados no bio-óleo é um diferencial com relação a outros bio-óleos.

Na **Figura 20(a)**, com o cromatograma do íon total (TIC-GC/MS) da fração básica bio-óleo, observa-se uma complexidade maior, com picos menos resolvidos que os apresentados no bio-óleo, o que pode indicar um grande número de compostos com estruturas semelhantes e que potencialmente co-eluem. Foram tentativamente identificados 36

compostos nitrogenados (de um total de 46) que correspondem a 76% da área total identificada nesta amostra, conforme **Figura 21 (a e b)**. Este fato comprova a eficiência da técnica de extração utilizada, além de ser uma técnica simples e de menor custo. Os compostos majoritários (**Figura 22**) foram uma alquil dihidofuranona (9,1%), uma aminonitrila derivada do naftaleno (9,0%), uma aminocianida aromática (6,1%) o indol (4,8%) e a benzenodiamina, (4,6%). Também há a presença de várias piridinas, justificando uma provável fonte desse composto, o qual é difícil a obtenção de sua forma pura.

Ao contrário, na fração ácida (**Figura 20b**) a maioria dos compostos tentativamente identificados, são fenóis (17 dos 35 picos, correspondendo a 70% da área total identificada). Porém, ainda há uma pequena quantidade de compostos nitrogenados, sendo uma alquil piridina a majoritária nesta classe (7,0 % em área). Os compostos majoritários são o ortocresol (15,1%), o fenol (12,0%), o guaiacol (9,7%) e um fenol com uma cadeia lateral com dois átomos de carbono (9,7%). Também se observa que esta fração apresentou um perfil cromatográfico melhor resolvido, indicando uma separação mais eficiente.

Outra observação importante é que poucos compostos foram identificados ao mesmo tempo nos três cromatogramas. Praticamente apenas os fenóis foram encontrados tanto no bio-óleo como na fração ácida. Particularmente no caso dos compostos nitrogenados, sua baixa concentração e provável co-eluição com outros compostos no bio-óleo fez com que não fossem identificados naquela amostra.

Pode-se então concluir que o processo foi seletivo e a fração básica apresentou maior quantidade de compostos nitrogenados que o bio-óleo bruto e que a fase ácida. Houve uma concentração dos fenóis na fração ácida, conforme esperado.

Há poucos estudos em relação à análise por cromatografia gasosa do bio-óleo de tabaco. Cardoso et al. (2011) realizaram a pirólise do resíduo de caule de tabaco e analisaram o bio-óleo por GC/MS, encontrando diversos compostos, principalmente nicotina (majoritário), compostos fenólicos, furfural, ácido acético, limoneno e 4-penten-1-ol¹⁵⁰.

4.3.2.1.2 – Cromatografia Preparativa com Chromosorb W e FeCl₃

Os cromatogramas do Íon Total por GC/qMS referentes às frações obtidas pela cromatografia em coluna com cloreto de ferro e Chromosorb W estão apresentados na **Figuras 23** e na **Tabela VII**.

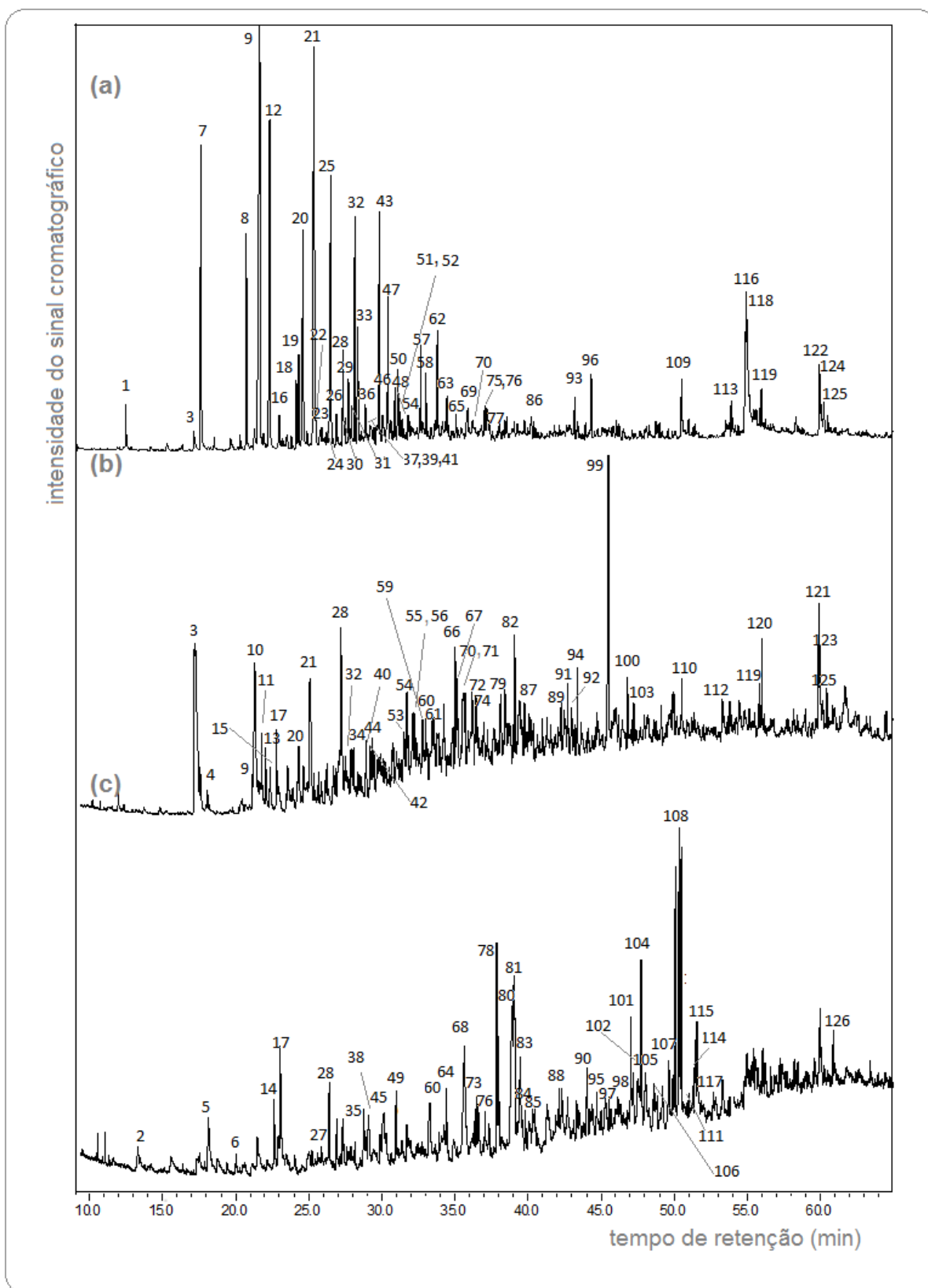


Figura 23: Cromatograma do Íon Total (GC/qMS modo SCAN) das frações obtidas da coluna de fracionamento com Chromosorb W/FeCl₃ (a) Fração 1; (b) Fração 2; e (c) Fração 3. Condições descritas no item 3.3.4.1

Tabela VII: Identificação tentativa qualitativa e semi-quantitativa (através da área %) dos constituintes do bio-óleo da torta residual da semente de tabaco e das frações obtidas da coluna de fracionamento com Chromosorb W/FeCl₃, de acordo com a **Figura 23**.

pico	compostos identificados	tR (min)	área %		
			Fração 1	Fração 2	Fração 3
23	Ácido nonanóico	25,41	0,31	n.d.	n.d.
88	Hidroxi-metoxi-ácido benzoacético	42,13	n.d.	n.d.	0,91
109	Ácido hexadecanóico	50,51	0,83	n.d.	n.d.
116	Ácido octadecenóico	54,94	4,26	n.d.	n.d.
118	Ácido octadecadienóico	55,02	3,00	n.d.	n.d.
ácidos			8,40	n.d.	0,60
1	C2-Butanodiol	12,32	0,59	n.d.	n.d.
4	Hexenol	17,87	n.d.	0,95	n.d.
14	Octanol	22,62	n.d.	n.d.	1,66
92	Pentadecenol	43,16	n.d.	1,17	n.d.
113	Octadecadienol	53,89	0,48	n.d.	n.d.
121	Nonadecadienol	59,96	n.d.	2,29	n.d.
123	Eicosanol	60,04	n.d.	1,50	n.d.
álcoois			1,07	5,91	1,10
27	Nonadienal	26,92	n.d.	n.d.	0,76
67	C3-Ciclohexeno-acetaldeído	35,38	n.d.	1,57	n.d.
107	Heptadecenal	49,89	n.d.	n.d.	0,72
aldeídos			n.d.	1,57	0,97
6	Biciclo-octenona	20,02	n.d.	n.d.	0,83
41	C1-dihidro-naftanelona	29,55	0,34	n.d.	n.d.
49	Metoxiacetofenona	30,99	n.d.	n.d.	1,70
54	C1-hexahidro-naftanelona	31,83	0,35	1,31	n.d.
71	C3-etenil-Ciclohexanona	35,90	n.d.	1,64	n.d.
76	Hidroxi-metoxi acetofenona	37,08	0,41	n.d.	0,57
78	Fenil-butanona	37,89	n.d.	n.d.	5,75
82	Dihidro-C1-oxa-indanodiona	39,29	n.d.	2,45	n.d.
85	C4-indeno-biciclo-nonanona	39,89	n.d.	n.d.	0,68
103	C8-ciclohexenona	47,39	n.d.	0,96	n.d.
117	Hidroxi-trimetoxi-xantenona	54,98	n.d.	n.d.	0,76
cetonas			1,11	6,37	40,90
114	Acetato de tirosol	53,93	n.d.	n.d.	5,75
122	Linoleato de metila	59,97	0,85	n.d.	n.d.
ésteres			0,85	n.d.	3,79
28	Dihidro-benzofurano	27,35	1,96	5,97	2,14
éteres			1,96	5,97	1,41
3	Fenol	17,52	6,35	13,53	n.d.
7	Metil-fenol (cresol)	20,60	3,93	n.d.	n.d.

9	Metil-fenol (cresol)	21,47	14,25	1,16	n.d.
10	Metil-fenol (cresol)	21,61	n.d.	7,66	n.d.
12	Metóxi-fenol (guaiacol)	22,21	7,07	n.d.	n.d.
16	C2-fenol	22,87	0,57	n.d.	n.d.
18	C2-fenol	24,04	1,15	n.d.	n.d.
20	C2-fenol	24,54	4,27	2,91	n.d.
21	C2-fenol	25,32	12,64	4,52	n.d.
24	C1-metoxifenol	25,83	0,17	n.d.	n.d.
25	C1-metoxifenol	26,41	4,87	n.d.	n.d.
26	C3-fenol	26,80	0,34	n.d.	n.d.
29	Tetrahidronaftadiol	27,39	0,44	n.d.	n.d.
30	C3-fenol	27,63	1,09	n.d.	n.d.
32	C3-fenol	28,10	3,88	0,99	n.d.
36	C3-fenol	28,78	0,54	n.d.	n.d.
37	C3-fenol	28,83	0,23	n.d.	n.d.
38	Dihidro-indenol	29,08	n.d.	n.d.	2,09
40	C2-Benzenodiol	29,45	n.d.	0,62	n.d.
43	C2-metoxi-fenol	29,73	3,88	n.d.	n.d.
46	C4-fenol	30,22	0,33	n.d.	n.d.
48	C4-fenol	30,82	0,63	n.d.	n.d.
50	C4-fenol	31,02	0,86	n.d.	n.d.
57	C3-metoxifenol	32,94	1,07	n.d.	n.d.
58	Eugenol	32,59	1,21	n.d.	n.d.
63	Propenil-metoxifenol	34,39	0,47	n.d.	n.d.
70	Propenil-metoxifenol	35,79	0,38	2,51	n.d.
94	C2-Benzenodiol	43,54	n.d.	1,80	n.d.
96	Bifenildioli	44,29	0,88	n.d.	n.d.

fenóis

71,51

35,70

1,38

51	C1-naftaleno	31,19	0,39	n.d.	n.d.
65	Ciclododecatrina	35,03	0,45	n.d.	n.d.
73	C4-decahidronaftaleno	36,45	n.d.	n.d.	2,00
74	Etileno-octahidro-C1-indeno	36,62	n.d.	2,61	n.d.
77	Dodecano	37,20	0,36	n.d.	n.d.
86	Tetradecano	40,15	0,54	n.d.	n.d.
93	Pentadeceno	43,16	0,36	n.d.	n.d.
95	C9-ciclobutano	44,02	n.d.	n.d.	2,18
99	Ciclotetradecatetraeno	45,64	n.d.	15,34	n.d.
108	Octadecano	50,08	n.d.	n.d.	5,86

hidrocarbonetos

2,11

17,94

6,61

2	C1-azabiciclo-heptano	13,28	n.d.	n.d.	2,09
5	Pentanamida	18,16	n.d.	n.d.	2,73
8	Pirrolil-etanona	21,17	0,47	n.d.	n.d.
11	C1-pirrolidinadiona	22,07	n.d.	0,90	n.d.
13	C1-Piridinamina	22,32	n.d.	1,16	n.d.
15	Hexanamida	22,65	n.d.	1,06	n.d.
17	Hexananamida	23,06	n.d.	1,89	2,51

19	Benzil nitrila	24,20	1,42	n.d.	n.d.
22	C1-benzenodiamina	25,33	1,43	n.d.	n.d.
31	C3-pirrol-diona	27,82	0,45	n.d.	n.d.
33	Benzenopropanonitrila	28,27	1,98	n.d.	n.d.
34	Quinolina	28,32	n.d.	0,70	n.d.
35	Picolinamida	28,77	n.d.	n.d.	1,40
39	C2-triazol-piridina	29,13	0,34	n.d.	n.d.
42	C2-Pirimidinamina	29,61	n.d.	0,77	n.d.
44	C2-Imidazol-etanamina	29,74	n.d.	0,70	n.d.
45	C2-imidazolidinadiona	30,11	n.d.	n.d.	1,79
47	Indol	30,34	2,69	n.d.	n.d.
52	C3-pirrolidinadiona	31,30	0,25	n.d.	n.d.
53	Diazabiclononeno	31,75	n.d.	1,24	n.d.
55	C1-pirrolidinil-piridina	32,36	n.d.	0,67	n.d.
56	C4-metoxi-pirazina	32,51	n.d.	0,93	n.d.
59	C1-octahidro-naftalenamina	33,03	n.d.	0,72	n.d.
60	Nitro-pirazol	33,23	n.d.	0,93	2,49
61	C4-Propanodiamina	33,65	n.d.	0,51	n.d.
62	C1-indol	33,74	1,41	n.d.	n.d.
64	C8-formamida	34,44	n.d.	n.d.	1,02
66	C2-triazolpiridina	35,25	n.d.	2,33	n.d.
68	C3-butanamina	35,62	n.d.	n.d.	5,54
69	C2-fenilpirrol	35,73	0,36	n.d.	n.d.
72	Fenil-piridina	36,39	n.d.	1,06	n.d.
75	C3-benzonitrila	37,00	0,68	n.d.	n.d.
79	C4-metoxipirazina	38,62	n.d.	0,90	n.d.
80	C5-pentanamina	38,89	n.d.	n.d.	6,80
81	Morfolina-etanol	39,03	n.d.	n.d.	7,61
83	Hidroxifenil-propionitrila	39,46	n.d.	n.d.	2,64
84	C3-aminotriazina	39,80	n.d.	n.d.	0,70
87	Metoxi-indol-etanamina	40,25	n.d.	0,66	n.d.
89	C2-amino-C2-oxazol-pirimidina	42,45	n.d.	0,76	n.d.
90	C5-Tetrahidrohidrolizina	42,69	n.d.	n.d.	1,27
91	C2-metoxipirazina	42,91	n.d.	1,24	n.d.
97	Oxo-piperidinil-pentenamida	45,27	n.d.	n.d.	0,87
98	C11-aziridina	45,34	n.d.	n.d.	0,91
100	C4-pirazinil-propanona	46,97	n.d.	1,50	n.d.
101	C4-amino-C2-aminopropenal	47,04	n.d.	n.d.	3,18
102	Hidroxi-oxo-piperidinil-butanamida	47,17	n.d.	n.d.	1,59
104	Pirrolidino-oxo-C3-succinimida	47,73	n.d.	n.d.	4,45
105	C3-dihidro-purina (caféina)	48,03	n.d.	n.d.	1,55
106	C4-hexahidro-pirrol-pyrazinadiona	49,64	n.d.	n.d.	1,16
110	C1-pirido-indol	50,65	n.d.	0,82	n.d.
111	C2-Oxoisopirrol-purina	53,30	n.d.	n.d.	1,07
112	C1-butenil-anilina	53,43	n.d.	1,95	n.d.
115	Amino-C1-fenil-toluil-propanol	54,01	n.d.	n.d.	3,07
119	Hexadecanamida	55,96	0,52	0,69	n.d.

120	Tetrahydro-oxopropil-piperidinilpiridina	56,11	n.d.	1,75	n.d.
124	Octadecenamida	60,29	0,38	0,71	n.d.
125	Nitro-ciclohexadecanodiona	60,25	0,61	n.d.	n.d.
126	composto nitrogenado derivado do pirano	61,74	n.d.	n.d.	9,18
compostos nitrogenados		13,00	26,55	43,25	

A **Fração 1**, cujo cromatograma está apresentado na **Figura 23(a)**, praticamente não apresentou compostos nitrogenados, tendo a predominância de fenóis, que foram os compostos majoritários (orto-cresol – 14,3%, C2-fenol – 12,6 %, guaiacol – 7,1 %). Foram tentativamente identificados nesta fração 54 compostos, dos quais 24 foram fenóis.

Já nas Frações 2 e 3, **Figuras 23(b) e 23(c)**, há a predominância de compostos nitrogenados, principalmente na Fração 3, que era o resultado esperado, devido às interações com os solventes utilizados. Na Fração 2, dos 46 compostos tentativamente identificados, 25 foram nitrogenados e 9 fenóis, entretanto, a área ocupada pelos fenóis foi superior a dos nitrogenados (35,7% e 26,6%, respectivamente). Os compostos majoritários foram o fenol (13,5%) e um hidrocarboneto cíclico insaturado com 14 átomos de carbono (15,3%).

Na Fração 3 (**Figura 23c**), 66% da área é devida aos nitrogenados e dos 39 compostos tentativamente identificados, 23 são nitrogenados. Os compostos majoritários foram um composto nitrogenado derivado do pirano (9,2%), um álcool derivado da morfolina (7,6%) e a decanamina (6,8%).

Portanto, apesar de a cromatografia monodimensional poder ter alguns erros devido à co-eluição de picos, como pode ser observado nos cromatogramas das **Figuras 19, 20, e 23**, pôde-se concluir que as duas técnicas de extração dos compostos nitrogenados apresentaram resultados favoráveis. A técnica de cromatografia com Chromosorb W e FeCl₃, apresentou um resultado ligeiramente superior, em especial com a Fração 3, utilizando éter como solvente.

A **Figura 24** apresenta um resumo dos dados apresentados na **Figura 23** e na **Tabela VII**. A **Figura 25** apresenta a distribuição dos constituintes majoritários em cada fração.

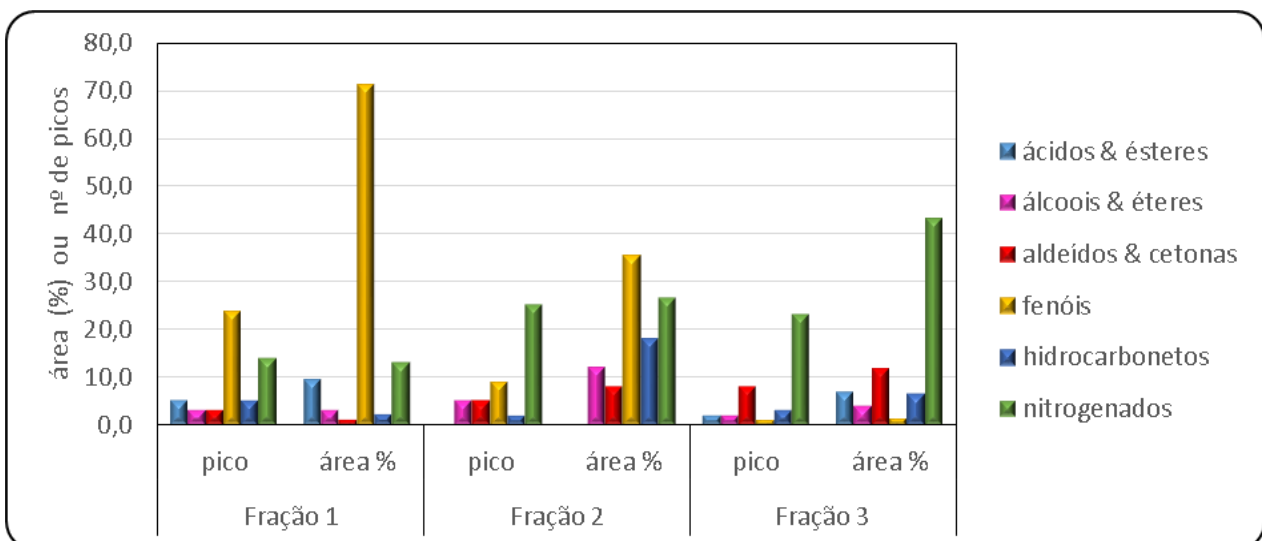


Figura 24: Resumo dos resultados qualitativos e quantitativos para a análise cromatográfica monodimensional (GC/qMS) das frações obtidas da coluna de fracionamento com Chromosorb W/FeCl₃.

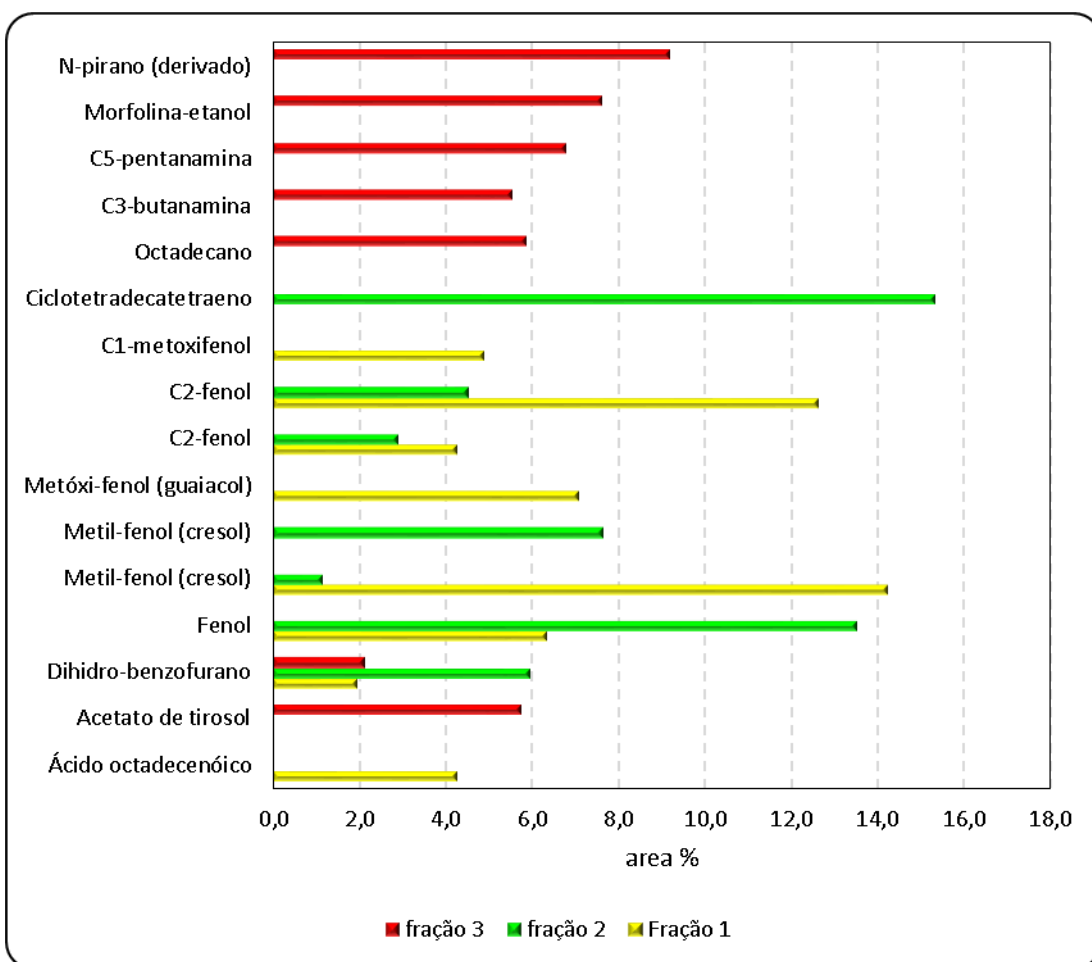


Figura 25: Compostos majoritários nas frações obtidas da coluna de fracionamento com Chromosorb W/FeCl₃ conforme a análise cromatográfica monodimensional (GC/qMS).

Entretanto, a identificação tentativa realizada por GC/qMS, conforme já relatado em trabalhos anteriores ^{154,155,233}, pode não representar a identificação mais exata dos compostos, uma vez que o bio-óleo, sendo uma matriz complexa, pode apresentar muitas co-eluições em várias regiões do cromatograma. Em função disso, optou-se pelo fracionamento do bio-óleo e pelo uso de uma técnica cromatográfica mais sensível e eficiente, como a GC×GC, pode permitir uma identificação e semi-quantificação mais correta e de um número maior de compostos no bio-óleo.

Portanto, para a análise mais detalhada do bio-óleo e das frações contendo nitrogenados (fração básica da extração ácido-base e Fração 3 do fracionamento com chromosorb W/FeCl₃), foi aplicada a cromatografia gasosa bidimensional abrangente, com detector de espectrometria de massas com analisador quadrupolar.

4.3.2.2 Análise qualitativa e semi-quantitativa do bio-óleo e das frações de compostos nitrogenados (Fração Básica e Fração 3) por GC×GC/qMS.

A identificação dos compostos por GC×GC/qMS foi confirmada através de LTPRI. Nesta etapa foram realizadas as análises do bio-óleo da torta residual da semente de tabaco energético e as amostras que obtiveram maior número de compostos nitrogenados, que são a fração básica da extração ácido-base, e a fração 3 do fracionamento com cloreto de ferro e chromosorb.

O diagrama bidimensional do bio-óleo está apresentado na **Figura 26(a)** e os diagramas bidimensionais da Fração Básica e Fração 3 estão apresentados nas **Figuras 26(b) e (c)**, respectivamente.

No bio-óleo da torta residual da semente de tabaco energético, analisado por GC×GC/qMS, 314 compostos foram tentativamente identificados e 189 foram confirmados pelo índice de retenção (LTPRI), conforme a **Tabela A1** do Anexo, sendo 60,1% do total identificado.

A Fração básica possui 179 compostos tentativamente identificados e 67 compostos confirmados pelo índice de retenção, conforme a **Tabela A2** do Anexo, representando 37,4% do total. Na terceira fração da coluna de FeCl₃ e Chromosorb W, 222 compostos foram tentativamente identificados e 85 confirmados pelo índice de retenção, conforme a **Tabela A3** do Anexo, sendo 38,3% do total de compostos.

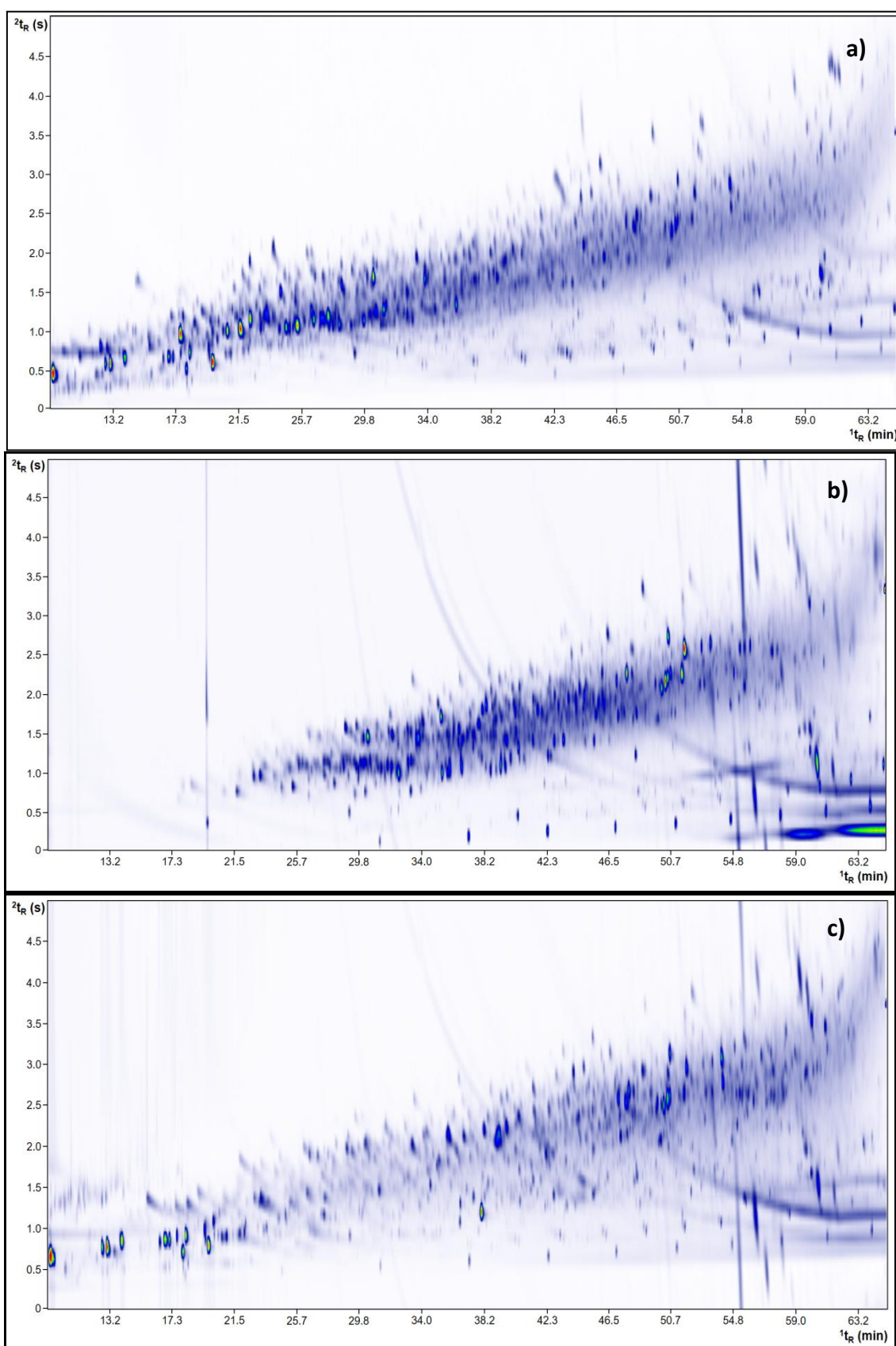


Figura 26: Diagramas bidimensionais do Bio-óleo (a), da Fração Básica (b) e Fração 3 (c) da torta residual da semente de tabaco energético por GC×GC/qMS. Condições cromatográficas descritas na Parte Experimental.

No bio-óleo há um grande número de fenóis, como também a presença de compostos nitrogenados, hidrocarbonetos aromáticos, saturados e insaturados, dos quais alguns dos compostos majoritários foram: 4-metil-fenol (p-cresol), 4-etil-fenol, metóxi-vinil-fenol, fenol e guaiacol.

Na fração alcalina, os compostos majoritários identificados foram: Pirido-indol, n-pentacosano, C6-imidazol, metil-indol, hidróxi-fenil-ergotamina triona; e na terceira fração foram identificados tolueno, m-xileno, N-butil-decadienammina e hidróxi-fenil-propionitrila.

Todos os compostos majoritários, das três amostras, foram identificados em porcentagem de volume acima de 2%. O gráfico de barras dos compostos majoritários do bio-óleo, fração alcalina e fração 3 está apresentado na **Figura 27**.

Uma menor quantidade de compostos nitrogenados foi identificada por LTPRI, pois há menos dados na literatura (biblioteca NIST). A comparação entre os espectros de massa dos componentes analisados e dos espectros de massa das bibliotecas Wiley sexta edição e MainLib apresentaram maior similaridade e, conseqüentemente, maior pureza espectral ao usar GC×GC/qMS. Resultados semelhantes foram observados com a aplicação de GC×GC/qMS para outras matrizes complexas^{15,155}.

Na **Figura 28** estão apresentados os resultados obtidos com o bio-óleo de semente da torta residual da semente de tabaco, do extrato alcalino e da terceira fração, classificados por classe química (com e sem LTPRI), através de gráficos de barras. Para a semi-quantificação da amostra utilizou-se o volume de pico, determinado diretamente pelo software (GC imagem 2.6, ZOEX), a qual os resultados estão apresentados na **Figura 28 (a)**. Na **Figura 28 (b)**, estão apresentados em porcentagem de número de picos.

Conforme mostrado nas **Figuras 28(a) e (b)**, o GC×GC/qMS permitiu a identificação de uma série de compostos no bio-óleo, principalmente fenóis (34,3 % e 14,3%), hidrocarbonetos (25,9% e 38,1%), e compostos nitrogenados (28,1% e 29,6%) em relação ao volume de pico e ao número de picos na amostra, respectivamente, após a confirmação através do índice de retenção. A grande quantidade de fenóis de alquila, guaiacol, piridinas e anilinas são interessantes para a indústria química e farmacêutica, ou mesmo como aditivos em materiais, tais como cerâmica ou borracha²³⁴.

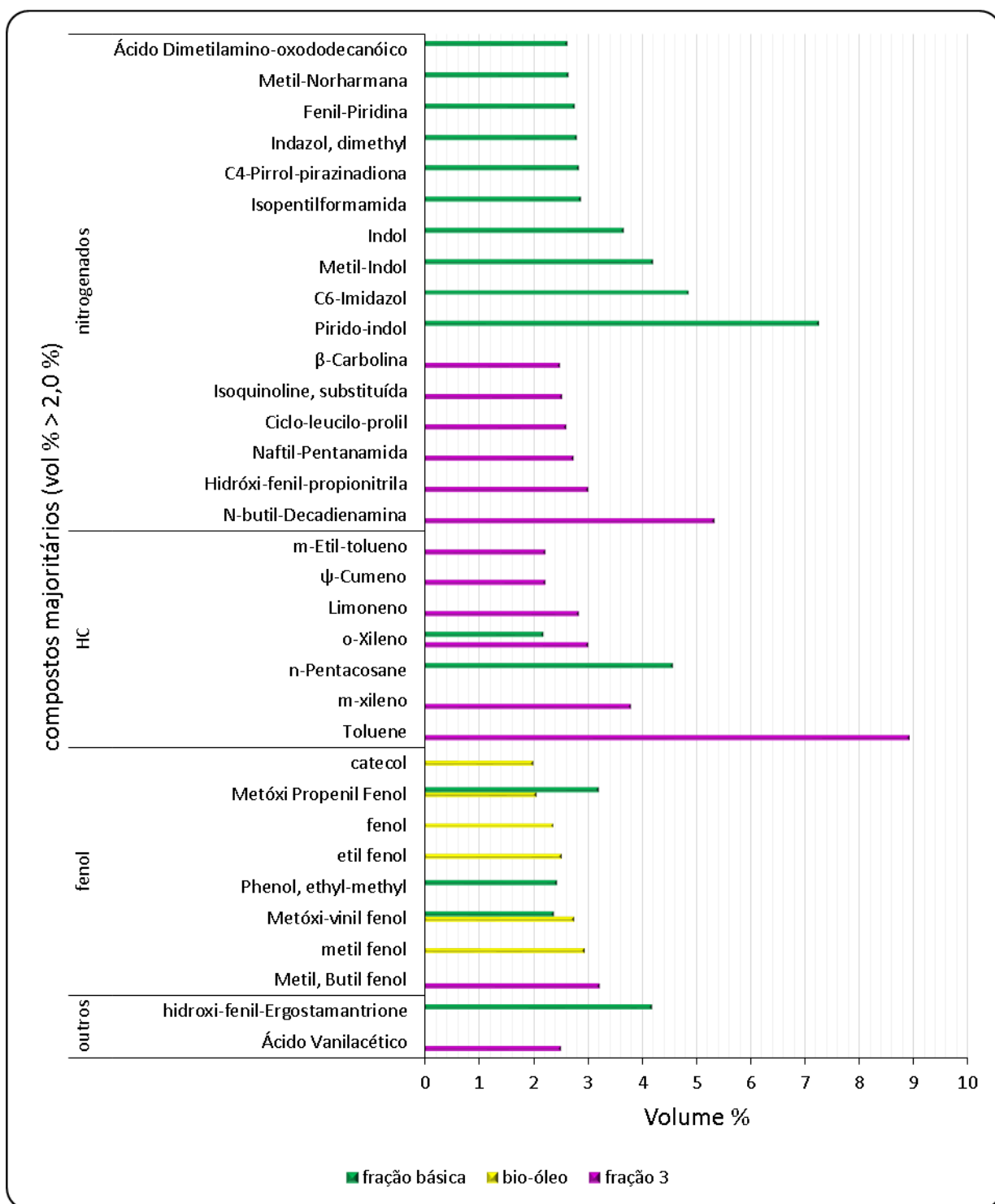
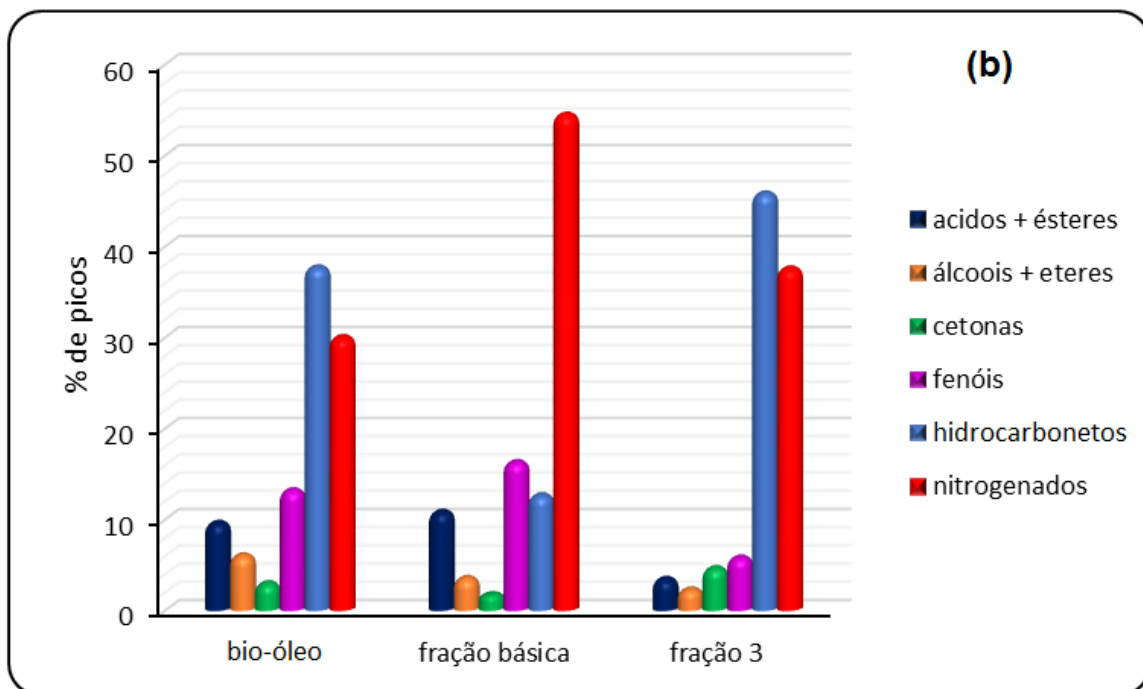
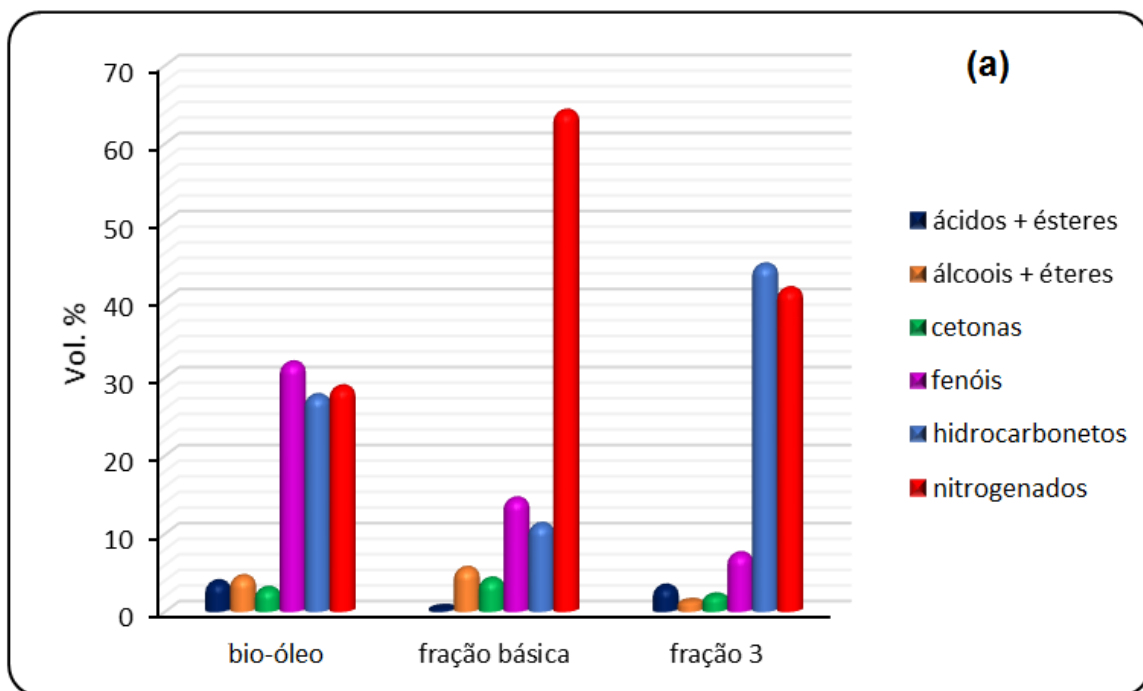


Figura 27: Compostos majoritários encontrados no extrato alcalino do bio-óleo, da fração básica e da fração 3, no processo de análise por GC×GC/qMS.



Figuras 28: Distribuição das classes de compostos do Bio-óleo do tabaco energético, da Fração básica da extração ácido-base e, da Fração 3 do fracionamento com chromosorb W e FeCl₃ através da (a) porcentagem de volume do pico e (b) porcentagem de número de picos, confirmados através do LTPRI.

Também se observa a distribuição de classes de compostos do bio-óleo de tabaco energético, depois de extração ácido-base (fração básica) e após a coluna com cloreto de ferro e chromosorb (terceira fração), respectivamente. Na fração básica e na terceira fração os compostos nitrogenados aumentaram consideravelmente. Após a extração alcalina, os nitrogenados passaram a ser aproximadamente 60% do volume total de compostos, e 48% em

número de picos, demonstrando a eficácia da extração, além de ser uma técnica simples, rápida e econômica. Desses, 6,7% dos compostos nitrogenados são constituídos por piridinas, além de pirróis, indóis, aminas, nitrilas, etc. A piridina tem importância farmacêutica e raramente é encontrado na sua forma pura, apenas para compostos relacionados. Industrialmente, que é obtido pelo alcatrão da rulha, mas pequena quantidade (aproximadamente 0,1%)⁹⁹.

Após o fracionamento com cloreto de ferro e Chromosorb (terceira fração), a porcentagem de compostos nitrogenados foi de 41% em volume e 36% em número de picos, respectivamente. Mesmo sendo uma menor quantidade que o obtido pela fração alcalina, também é uma quantidade considerável, através de uma técnica relativamente simples e diferenciada.

Em relação à aplicação dos compostos identificados, o fenol encontrado no bio-óleo pode ser de grande importância, pois se apresenta como um substituinte do fenol petroquímico na produção de resinas fenólicas (fenol-formaldeído)¹⁴. Este interesse é reforçado pelo elevado teor de lignina da biomassa, da qual gera o fenol, frequentemente a baixo custo e em grandes quantidades, enquanto o fenol é uma substância química de obtenção a custo elevado e que é fabricado a partir de petróleo bruto²³⁵.

Tendo em vista que o tabaco energético possui como principal característica a ausência de nicotina, as análises cromatográficas confirmaram a presença de compostos diferentes como a C2-piridina e benzenodiamina. Este tipo de tabaco, mesmo não contendo nicotina, contém outros vários compostos nitrogenados que podem ser empregados como mediadores em reações químicas, produção de polímeros e produtos farmacêuticos^{17, 236, 237}.

De forma geral, no que se refere ao bio-óleo, pode-se dizer que o processo de pirólise foi eficiente, pois se obteve uma boa porcentagem de bio-óleo. Como esperado, houve a predominância de compostos fenólicos e nitrogenados, confirmados através das técnicas para isolar esses compostos, como a extração ácido-base e a coluna de fracionamento com cloreto de ferro e chromosorb W. Além da obtenção de bons resultados, são técnicas relativamente simples e rápidas, as quais permitem separar facilmente os compostos nitrogenados do bio-óleo, para a posterior aplicação em produtos de alto valor agregado, devido à escassez de certos nitrogenados em sua forma bruta. A análise por GC×GC foi indispensável para a correta caracterização do bio-óleo, devido a ser uma técnica sensível e de alta resolução.

4.4. RESUMO DOS RESULTADOS

- O processo de pirólise utilizado na torta residual da semente de tabaco energético mostrou-se eficiente para a obtenção de bio-óleo quanto de biochar, apresentando um bom rendimento e um total aproveitamento da matéria-prima, além de ser vantajoso ambientalmente. Os produtos gerados neste processo podem constituir uma importante fonte de insumos para a indústria, além de evitar a disposição inadequada deste material como rejeito agro-industrial poluente.

- Através da Análise Elementar pode-se observar que a semente de tabaco possui uma quantidade considerável de compostos nitrogenados que, com o processo de pirólise, ficam concentrados no bio-óleo e no biochar. Este teor de nitrogênio, além de representar um diferencial para esta biomassa em relação a outras biomassas comumente apresentadas na literatura, pode ser considerado um ponto positivo, pois pode levar a usos específicos após o fracionamento e isolamento de compostos pertencentes a essa classe.

- Através da Análise Termogravimétrica verificou-se que a principal degradação térmica ocorreu entre 250 e 500 °C. Até 700 °C, permanecendo apenas uma pequena fração de compostos mais persistentes e a massa residual inorgânica. Portanto, a temperatura máxima da pirólise foi realizada com base nesta análise (temperaturas menores que 750 °C).

- Os espectros de Infravermelho para a biomassa e o bio-óleo indicaram uma variedade de grupos funcionais como fenóis, álcoois, hidrocarbonetos, ácidos, ésteres, cetonas, aldeídos e nitrogenados (aminas). No biochar observou-se que ainda há um resíduo de material orgânico, devido às bandas ainda existentes, mas com intensidade muito baixa, referentes ao estiramento O-H dos fenóis, álcoois e ácidos e a deformação axial referente a C=O.

- Em relação ao Poder Calorífico Superior, verificou-se que a quantidade de calor liberada na combustão do biochar da pirólise é maior do que a da torta residual da semente de tabaco (biomassa). Isso pode ser justificado devido à devolatilização ocorrida durante a pirólise, enriquecendo o biochar em carbono (carvão). Através dessa análise, pode-se inferir que o biochar pode ser utilizado para a obtenção de energia em briquetes ou aplicações estacionárias, incluindo caldeiras e fornos.

- Na análise por ICP-OES, pode-se observar a baixa concentração de metais pesados e uma concentração mais significativa para nitrogênio, fósforo e potássio, tanto na biomassa quanto no biochar. Os resultados sinalizam uma possível aplicação do biochar para depositá-lo em solos pobres.

- Através da análise de DRX, pôde-se fazer uma identificação tentativa dos compostos que estão na fase cristalina do biochar. Entretanto, foi uma análise considerada apenas com uma tentativa de identificação, a qual não permite confirmar a presença destes compostos com maior grau de certeza. Houve a predominância de compostos nitrogenados no biochar. Também se pode observar que o material é predominantemente amorfo, com uma pequena fase cristalina.

- A partir dos espectros apresentados na análise de XPS do biochar, observando-se os picos de nitrogênio (N 1s), pode-se confirmar a presença de nitrogênio na superfície, podendo ser amônia ou amônio, ou ligação C – N de aminas, amidas, piridinas, pirróis ou nitrilas. Porém, não demonstra a presença de compostos nitrogenados com oxigênio (por ex: nitratos), assim não sendo o material mais indicado para uso como fertilizantes.

- De acordo com os testes para aplicação do biochar como carga para a borracha, em comparação com o negro de fumo, não gerou uma boa resistência mecânica. A amostra com negro de fumo suporta tensões muito maiores. Entretanto, poderia haver um potencial para seu uso como carga de enchimento em artefatos (ex: tapetes) de material reciclado, barateando o custo desses produtos, nos casos em que a resistência à deformação não é um parâmetro importante.

- Através da Isoterma de Adsorção de Nitrogênio, pode-se observar que o biochar sem pré-ativação possui estrutura parcialmente compacta, não tendo potencial para uso como adsorvente. Entretanto, após a queima do biochar em mufla para a determinação do teor de cinzas, obteve-se um aumento da área superficial, que foi para $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Este resultado pode ser explicado pela perda total dos compostos orgânicos.

- Após o procedimento de ativação do biochar, a área superficial aumentou consideravelmente, de $7,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para $1800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, demonstrando a grande eficácia dessa técnica. Portanto, com esse fantástico aumento da área superficial, o biochar ativado tornou-se um material de grande adsorção. Devido ao material possuir a predominância em microporos, é indicado para adsorção de moléculas pequenas (CO_2 , H_2O , etc.). Portanto, ele pode ser viável como adsorvente, e, devido a ser originado de um material residual, torna-se interessante ambientalmente. Esta pode ser sua melhor alternativa para utilização.

- A análise por GC/MS foi eficiente para uma caracterização preliminar das amostras de bio-óleo e das frações obtidas pela extração ácido-base e da coluna de fracionamento com FeCl_3 e Chromosorb W. Assim, pôde-se determinar as amostras que obtiveram uma maior quantidade de compostos nitrogenados (fração básica e fração 3) para posterior análise em GC×GC.

- A análise por GC×GC/qMS foi indispensável para uma caracterização detalhada do bio-óleo, assim como para a fração básica da extração ácido-base e a fração 3 do processo de separação usando Cromosorb W /FeCl₃. No bio-óleo foi identificado um grande número de picos de fenóis, nitrogenados, hidrocarbonetos aromáticos, saturados e insaturados. Os compostos majoritários são fenólicos, os quais são uma importante classe de produtos químicos e são amplamente utilizados na produção de resinas, como a fenol-formaldeído, sendo uma fonte economicamente viável de fenol. Conforme esperado, foi confirmada a ausência de nicotina [(S) -3- (1-metil-2-pirrolidinil) piridina] no bio-óleo. Devido à presença de diversos compostos nitrogenados, esse bio-óleo apresenta características distintas dos bio-oleos comumente gerados a partir de material ligno-celulósico.

- Nas amostras de fração básica e fração 3 analisadas por GC×GC/qMS, os compostos nitrogenados aumentaram consideravelmente, indicando uma concentração destes compostos nestas frações, conforme desejado originalmente. Após a extração ácido-base, os nitrogenados passaram a ser aproximadamente 60% do total de compostos, demonstrando a eficácia da extração, além de ser uma técnica simples, rápida e econômica. Desses, 6,7% dos compostos nitrogenados são constituídos por piridinas, as quais têm importância farmacêutica e raramente são encontradas em sua forma pura, apenas para compostos relacionados. Industrialmente são obtidas pelo alcatrão da hulha em pequenas quantidades. Na fração 3, foi obtido em torno de 41% de compostos nitrogenados.

- As técnicas de caracterização utilizadas nesse trabalho foram de suma importância para obter as informações necessárias sobre o processo de pirólise empregado e dos produtos gerados, com o estudo de possíveis aplicações para estes materiais.

5 CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que o tabaco energético é uma interessante e alternativa biomassa para uso não só na geração de energia pela produção de biodiesel, mas também na produção de bio-óleo, rico em diversos produtos químicos importantes a serem usados na indústria de fármacos e de produtos químicos diversos. Por outro lado, a caracterização completa do biochar gerado na pirólise desta biomassa indicou a sua melhor utilização com adsorvente, com resultados até surpreendentes de aumento de área superficial após ativação. Poucos sólidos apresentam valores tão elevados de área superficial como a área conseguida neste trabalho.

A partir dos espectros apresentados na análise da superfície do biochar, pode-se confirmar a presença de compostos de nitrogênio provenientes de amins, amidas, piridinas, pirróis ou nitrilas. Porém, não demonstra a presença de compostos nitrogenados com oxigênio (por ex: nitratos), assim não sendo o material mais indicado para uso como fertilizantes, devido à presença de compostos com maior toxicidade.

O biochar também pode ser um material com potencial de uso como carga de enchimento em artefatos de material reciclado, com a finalidade de baratear o custo, nos casos em que a resistência à deformação não é um parâmetro importante.

No caso do bio-óleo os dois processos de separação aplicados permitiram a confirmação do enriquecimento dos compostos nitrogenados, indicando a possibilidade de isolá-los para posterior utilização.

Conforme esperado, foi confirmada a ausência de nicotina [(S) -3- (1-metil-2-pirrolidinil) piridina] no bio-óleo do tabaco energético. Muitos dos compostos nitrogenados do bio-óleo são constituídos por piridinas, as quais têm grande importância farmacêutica e raramente são encontradas em sua forma pura.

A presente Tese fez uso de diversas técnicas de caracterização dos materiais estudados, o que valida seus resultados de forma clara e precisa. Em particular as técnicas de BET, MEV, XPS, ICP-OES e IR no caso do biochar e GC×GC/qMS para o bio-óleo e frações. Não se encontrou na literatura nenhuma biomassa que tenha sido tão exaustiva e detalhadamente estudada quanto à apresentada neste trabalho.

6 TRABALHOS FUTUROS

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar os parâmetros para o processo de ativação do biochar, como a modificação da temperatura, a massa de biochar e de carbonato de potássio, como também substituir o carbonato de potássio por outro agente ativante (ex: carbonato de sódio).
- Testar a aplicação do biochar ativado em moléculas pequenas (CO_2 , CO, etc), com adição de suporte (ex: alumina).
- Estudar e testar o potencial do biochar como carga de enchimento em artefatos de borracha (ex: tapetes), com a finalidade de reduzir o custo do produto, por exemplo, em produtos obtidos a partir de processo de reciclagem.
- Estudar e avaliar outros métodos para isolamento de compostos nitrogenados do bio-óleo da torta residual da semente de tabaco energético.
- Caracterizar a fase aquosa, que é produzida juntamente com o bio-óleo através da pirólise, por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Goldemberg, J.; Biomassa e energia, *Quim. Nova* **2009**, 32 (3), 582.
2. Silvério, F.O., Barbosa, L.C.A.; A pirólise como técnica analítica, *Quim. Nova* **2008**, 31 (6), 1543.
3. Georges, F.; Caracterização da palha de cana-de-açúcar do Rio Grande do Sul e de seus produtos de pirólise (dissertação de mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS, **2011**.
4. MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Evolução da Produtividade e da produção de cana-de-açúcar no Brasil por safra, 2012. Em <http://www.agricultura.gov.br/> (acesso em 01/2016).
5. Baker, R. R.; A review of pyrolysis studies to unravel reaction steps in burning tobacco, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1987**, 11, 555.
6. Baliga, V., Sharma, R., Miser, D., McGrath, T., Hajaligol, M.; Physical characterization of pyrolyzed tobacco and tobacco components, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2003**, 66, 191.
7. Schmeltz, I., Hoffmann, D.; Nitrogen-Containing Compounds in Tobacco and Tobacco Smoke, *Chem. Rev.* **1977**, 77(3), 295.
8. Rezende, J. B., Pereira, J. R., Botelho D. O.; Expansão da cultura do eucalipto nos municípios mineiros e gestão territorial, *Cerne* **2013**, 19 (1), 1.
9. Patel, J.A., Patel, B.K., Chakraborty, M.K.; Production potential and quality aspects of tobacco seed oil, *Tobacco Res.* **1998**, 24, 44.
10. Sunchem South Brasil, M&V Participações; Tabaco Energético uma nova alternativa, disponível em <http://www.sunchem.it/wp-content/uploads/2012/07/Sunchem-South-Brasil.pdf> (acesso em 01/2016).
11. de Souza, B.L., Schneider, R.C.S., Tuchtenhagen, W., da Silva, W.L.T., Pozzebon, D.B., Morais, C.; Análise da qualidade do óleo de semente de Tabaco energético (*Nicotiana tabacum L.*), 7 ° Congresso Internacional de Bioenergia, São Paulo, Brasil, **2012**.
12. Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A.; *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª edição, **2002**.
13. Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, editora LTC, 7ª edição, **2007**.

14. Moraes, M.S.A., Georges, F., Almeida, S. R., Damasceno, F.C., Maciel, G.P.S., Zini, C.A., Jacques, R.A., Caramão, E.B.; Analysis of products from pyrolysis of Brazilian sugar cane straw, *Fuel Process. Technol.* **2012**, 101, 35.
15. Djokic, M. R., Dijkmans, T., Yildiz, G., Prins, W., Van Geem, K. M.; Quantitative analysis of crude and stabilized bio-oils by comprehensive two-dimensional gas-chromatography, *J. Chrom. A* **2012**, 1257, 131.
16. Ashraful, A.M., Masjuki, H.H., Kalam, M.A., Fattah, I.M. R., Imtenan, S., Shahir, S.A., Mobarak, H.M.; Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: A review, *Energ. Convers. Manage.* **2014**, 80, 202.
17. Gorrod, J.B., Jacob III, P.; *Analytical Determination of Nicotine and Related Compounds and their Metabolites*; editora Elsevier Science V.B., **1999**, p. 69.
18. Associação dos Fumicultores do Brasil (AFUBRA), 2012. Disponível em <http://www.afubra.com.br/> (acesso em 01/2016).
19. Beliang, R.R., Vencato, A. Z.; *Anuário Brasileiro do tabaco 2011, Brazilian Tobacco Yearbook*, editora Gazeta, Santa Cruz do Sul, **2011**, p. 175.
20. Souza Cruz, Tabaco e seus Produtos, *Cadeia Produtiva - Exportação*, disponível em <http://www.souzacruz.com.br/> (acesso em 12/2015).
21. Sinditabaco, *Brasil é líder mundial em exportação de tabaco*, disponível em <http://sinditabaco.com.br/sobre-o-setor/exportacoes/> (acesso em 02/2016).
22. PAHO – Pan American Health Organization. - Health in the Americas, 2002, disponível em <http://www.paho.org/hq/> (acesso em 02/2016).
23. Calvacante, T.M.; O controle do tabagismo: avanços e desafios, *Revista de Psiquiatria Clínica*, **2005**, v.32, nº5, disponível em <http://www.hcnet.usp.br/ipq/revista/vol32/n5/283.html>, (acesso em 02/2016).
24. Frieden, T.R., Lushniak, B.D.; *The Health Consequences of Smoking—50 Years of Progress: a report of the Surgeon General, cap 8: cardiovascular diseases*, U.S. Department Of Health and Human Services CDC, Rockville, MD, EUA, **2014**, p. 411.
25. Pozzebon, D.B., Kaercher, J.A., Schneider, R.C.S.; XX Seminário de Iniciação Científica, Univerisade de Santa Cruz do Sul (UNISC), Santa Cruz do Sul, RS, Brasil, **2014**.
26. Giannelos, P.N., Zannikos, F., Stournas, S., Lois, E., Anastopoulos, G.; Tobacco seed oil as an alternative diesel fuel: physical and chemical properties, *Ind. Crop. Prod.* **2002**, 16, 1.

27. Instituto Nacional de Câncer José Alencar Gomes da Silva – INCA; Rio de Janeiro – RJ, disponível em http://www.inca.gov.br/conteudo_view.asp?id=1728 (acesso em 03/2016).
28. Gómez-Siurana, A., Marcilla, A., Beltrán, M., Berenguer, D., Martínez-Castellanos, I., Menargues, S.; TGA/FTIR study of tobacco and glycerol–tobacco mixtures, *Thermochim. Acta* **2013**, 573, 146.
29. Strezov, V., Popovic, E., Filkoski, R.V., Shah, P., Evans, T.; Assessment of the Thermal Processing Behavior of Tobacco Waste, *Energ. Fuel* **2012**, 26, 5930.
30. Gao, W., Chen, K., Xiang, Z., Yang, F., Zeng, J., Li, J., Yang, R., Rao, G., Tao, H.; Kinetic study on pyrolysis of tobacco residues from the cigarette industry, *Ind. Crop. Prod.* **2013**, 44, 152. 29
31. Pütün, A. E., Önal, E., Uzun, B. B., Özbay, N.; Comparison between the “slow” and “fast” pyrolysis of tobacco residue, *Ind. Crop. Prod.* **2007**, 26, 307.
32. Cardoso, C.R., Ataíde, C.H.; Analytical pyrolysis of tobacco residue: Effect of temperature and inorganic additives, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2013**, 99, 49.
33. Energy Tobacco “Solaris”, disponível em <http://www.sunchem.it/testo-il-gruppo/?lang=en> (acesso em 01/2016).
34. Poltronieri, P, D’Urso, O.F.; *Biotransformation of Agricultural Waste and By-Products: The Food, Feed, Fibre, Fuel (4F) Economy, cap 6: Tobacco Seed Oil for Biofuels*, Elsevier, **2016**.
35. Patel, J.A., Patel, B.K., Chakraborty, M.K.; Production potential and quality aspects of tobacco seed oil, *Tobacco Res.* **1998**, 24, 44.
36. Dabdoub M. J., Bronzel, J. L., Rampin, M. A.; Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria, *Quim. Nova* 2009, 32 (3), 776.
37. Parlak, A., Ayhan, V., Cesur, İ., Kökkülünk, G.; Investigation of the effects of steam injection on performance and emissions of a diesel engine fuelled with tobacco seed oil methyl Ester, *Fuel Process. Technol.* **2013**, 116, 101.
38. Associação dos Fumicultores do Brasil (AFUBRA), Tabaco energético pode servir a produção de biocombustíveis, 2013, disponível em <http://www.afubra.com.br/noticias/4746/tabaco-energetico-pode-servir-a-producao-de-biocombustiveis.html> (acesso em 03/2016).
39. Patent WO2008110876 (A1) - Mutagenized tobacco plant as seed culture for the production of oil for energetic, industrial and alimentary uses; Fogher Corrado; Plantechno SRL, 2008.

40. Muktar, A., Ullah, H., Mukhtar, H.; Extraction and Characterization of Tobacco Seed Oil, *Asian J. Chem.* **2006**, 18 (1), 20.
41. Usta, N., Aydogan, B., Çon, A.H., Uguzdogan, E., Ozkal, S.G.; Properties and quality verification of biodiesel produced from tobacco seed oil, *Energ. Convers. Manage.* **2011**, 52, 2031.
42. Instituto Humanitas Unisinos; UNISNOS, São Leopoldo, RS, disponível em <http://www.ihu.unisinos.br/noticias/515622-tabaco-energetico-surge-como-opcao-no-sul> (acesso em 01/2016).
43. Agrolink, *Tabaco energético é sustentável e alternativa para biocombustível*, disponível em http://agrolink.com.br/noticias/tabaco-energetico-e-sustentavel-e-alternativa-para-biocombustivel_160305.html (acesso em 02/2016).
44. Ministério de Minas e Energia, *Boletim mensal de Combustíveis Renováveis*, 2012, n° 48, disponível em <http://www.mme.gov.br/documents/10584/1992924/> (acesso em 03/2016).
45. Treichel, M.; Portal do Tabaco, *Pesquisas testam Etanol a Partir do Tabaco*, 2015, disponível em <http://portaldotabaco.com.br/pesquisas-testam-etanol-a-partir-do-tabaco/> (acesso em 03/2016).
46. Sharma, R. K., Wooten, J. B., Baliga, V. L., Martoglio-Smith, P. A., Hajaligol, M. R.; Characterization of Char from the Pyrolysis of Tobacco, *J. Agric. Food Chem.* **2002**, 50,771.
47. Tsai, W., Liu, S., Hsieh C.; Preparation and fuel properties of biochars from the pyrolysis of exhausted coffee residue, *J.Anal. Appl. Pyrol.* **2012**, 93, 63.
48. Miranda, I.C., Araujo, C.R., Mothé, C.G.; Utilização da biomassa para fins energéticos e inserção na matriz energética mundial: panorama atual e perspectiva futura, *Revista Analítica* **2010**, 46 (4) 98.
49. Huber, G.H., Iborra, S., Corma A.; Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4044.
50. Akhtar, J., Amin, N.A.S.; A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass, *Renew. Sust. Energy Rev.* **2011**, 15, 1615.
51. Ji-Iu, Z., Wei-Ming, W., Na-Ma, W.; Bio-oil production from cotton stalk, *Energ. Convers. Manage.* **2008**, 49, 1724.
52. Butler, E., Delvin, G., Meier, D., Mc Donnell, K.; A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading, *Renew. Sust. Energ Rev.* **2011**, 15 (8), 4171.

53. Önal, E.P., Uzun, B.B., Pütün, A.E.; Steam pyrolysis of an industrial waste for bio-oil production, *Fuel Process. Technol.* **2011**, 92, 879.
54. Lievens, C., Carleer, T., Yperman, J.; Fast pyrolysis of heavy metal contaminated willow: Influence of the plant part, *Fuel* **2009**, 88, 1417.
55. Ministério de Minas e Energia, *Resenha Energética Brasileira – Exercício de 2012*, Ed: maio de 2013, disponível em: <http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/publicacoes/BEN/3 - Resenha Energetica/1 - Resenha Energetica.pdf> (acesso em 12/2015).
56. Demirbas, M.F., Balat, M., Balat, H.; Biowastes-to-biofuels, *Energ. Convers. Manage.* **2011**, 52, 1815.
57. AGEITEC – Agência Embrapa de Inovação Tecnológica, Cultivos: cana-de-açúcar, disponível em <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/Abertura.html> (acesso em 03/2016).
58. Jamradloedluk, J., Lertsatitthanakorn, C.; Characterization and Utilization of Char Derived from Fast Pyrolysis of Plastic Wastes, *Procedia Engineering* **2014**, 69, 1437.
59. Hassen-Trabelsi, A.B., Kraiem, T., Naoui, S., Belayouni, H.; Pyrolysis of waste animal fats in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char, *Waste Manage.* **2014**, 34, 210.
60. Mohan, D., Pittman, C.U., Steele, P.H.; Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review, *Energ. Fuel.* **2006**, 20, 848.
61. Bridgwater, A.V.; Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, *Biomass Bioenerg.* **2012**, 38, 68.
62. Protásio, T. P., Bufalino, L., Mendes, R. F., Ribeiro, M. X., Trugilho, P. F., Leite, E. R. S.; Torrefação e carbonização de briquetes de resíduos do processamento dos grãos de café, *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* **2012**, 16 (11), 1252.
63. Kanaujia, P. K., Sharma, Y.K., Garg, M.O., Tripathi, D., Singh, R.; Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2014**, 105, 55.
64. Tsai, W.T., Lee, M.K., Chang, Y.M.; Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions, *Bioresour. Technol.* **2007**, 98, 22.
65. Cao, J.P., Xiao, X.B., Zhang, S.Y., Zhao, X.Y., Sato, K., Ogawa, Y., Wei, X.Y., Takarada, T; Preparation and characterization of bio-oils from internally circulating fluidized-bed pyrolysis of municipal, livestock, and wood waste, *Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 2009.

66. Bridgwater, A.V., Meier, D. Radlein, D.; An overview of fast pyrolysis of biomass, *Org. Geochem.* **1999**, 30, 1479.
67. Alcala, A., Bridgwater, A.V.; Upgrading fast pyrolysis liquids: Blends of biodiesel and pyrolysis oil, *Fuel* **2013**, 109, 417.
68. Guedes, C.L.B., Adão, D.C., Quessada, T.P., Borsato, D., Galão, O.F., Mauro, E.D., Pérez, J.M.M., Rocha, J.D.; Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina., *Quim. Nova* **2010**, 33 (4), 781.
69. Barbosa, L.C.A., Maltha, C.R.A., Silva, V.L., Colodette, J.L.; Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI-CG/EM), *Quim. Nova* **2008**, 31 (8), 2035.
70. Figueiredo, M.K.K., Romeiro, G.A., Ďavila, L.A., Damasceno, R.N., Franco, A.P.; The isolation of pyrolysis oil from castor seeds via a Low Temperature Conversion (LTC) process and its use in a pyrolysis oil–diesel blend, *Fuel* **2009**, 88, 2193.
71. Bridgwater, A.V.; Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, *Chem. Eng. J.* **2003**, 91, 87.
72. Vitasari, C.R., Meindersma, G.W., de Hann, A.B.; Water extraction of pyrolysis oil: The first step for the recovery of renewable chemicals, *Biores. Technol.* **2011**, 102, 7204.
73. Qiang, L., Wen-Zhi, L., Xi-Feng, Z.; Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils; *Energ. Convers. Manage.* **2009**, 50, 1376.
74. Kılıc, M., Putun, A. E., Uzun, B.B., Putun, E.; Converting of oil shale and biomass into liquid hydrocarbons via pyrolysis, *Energ. Convers. Manage.* **2014**, 78, 461.
75. McGrath, T. E., Brown, A. P., Meruva, N. K., Chan, W. G.; Phenolic compound formation from the low temperature pyrolysis of tobacco, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2009**, 84, 170.
76. Teixeira, D. B.; Análise do desempenho tecnológico e ambiental de produtos cerâmicos contendo resíduo industrial como material agregado, (dissertação de mestrado) Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, Santa Cruz do Sul, RS, **2012**.
77. Chen, T., Zhang, Y., Wang, H., Lu, W., Zhou, Z., Zhang, Y., Ren, L.; Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge, *Bioresource Technol.* **2014**, 164, 47.

78. Xu, P., Sun, C-X., Ye, X-Z., Xiao, W-D., Zhang, Q., Wang, Q.; The effect of biochar and crop straws on heavy metal bioavailability and plant accumulation in a Cd and Pb polluted soil, *Ecotox. Environ. Safe.* **2016**, 132, 94.
79. Kuppasamy, S., Thavamani, P., Megharaj, M., Venkateswarlu, K., Naidu, R.; Agronomic and remedial benefits and risks of applying biochar to soil: Current knowledge and future research directions, *Environ. Int.* **2016**, 87, 1.
80. Pan, F., Li, Y., Chapman, S.J., Khan, S., Yao, H.; Microbial utilization of rice straw and its derived biochar in a paddy soil, *Sci. Total Environ.* **2016**, 559, 15.
81. Jiang, X., Haddix, M.L., Cotrufo, M.F.; Interactions between biochar and soil organic carbon decomposition: Effects of nitrogen and low molecular weight carbon compound addition, *Soil Biol. Biochem.* **2016**, 100, 92.
82. Windeatt, J.H., Ross, A.B., Williams, P.T., Forster, P.M., Nahil, M. A., Singh, S.; Characteristics of biochars from crop residues: Potential for carbon sequestration and soil amendment, *J. Environ. Manage.* **2014**, 146, 189.
83. Burchill, P., Herod, A.A., Mahon, J.P., Pritchard, E.; Comparison of methods for the isolation of basic nitrogen compounds from coal tars, *J. Chromatog.* **1983**, 265, 223.
84. Couto, A. B.; Ramos, L. A.; Cavalheiro, E. T. G.; Aplicação de pigmentos de flores no ensino de química, *Quim. Nova* **1998**, 21, 221.
85. Vitti, A. C., Trivelin, P. C. O., Gava, G. J. C., Franco, H. C. J., Bologna, I. R., Faroni, C. E.; Produtividade da cana-de-açúcar relacionada à localização de adubos nitrogenados aplicados sobre os resíduos culturais em canavial sem queima, *R. Bras. Ci. Solo* **2007**, 31, 491.
86. Caballero, S. U., Libardi, P. L., Reichardt, K., Matsui, E., Victória, R. L.; Utilização do fertilizante nitrogenado aplicado a uma cultura de feijão, *Pesq. agropec. bras.* **1985**, 20(9), 1031.
87. Soares, J. M., Brito, L. T. L., Costa, N. D., Maciel, J. L., de Faria, C. M. B.; Efeito de fertilizantes nitrogenados na produtividade de melão, *Pesq. agropec. bras.* **1999**, 34(7), 1139.
88. Alves, B.J.R., Zotarelli, L., Fernandes, F. M., Heckler, J. C., de Macedo, R. A. T., Boddey, R. M., Jantalia, C. P., Urquiaga, S.; Fixação biológica de nitrogênio e fertilizantes nitrogenados no balanço de nitrogênio em soja, milho e algodão, *Pesq. agropec. Bras.* **2006**, 41(3), 449.
89. Reis, I. M. A., Branco, A., Branco, C. R. C.; Obtenção de 3-butóxi-5-hidróxi-piridina: um intermediário na síntese de compostos candidatos a atividade antiasmática,

disponível em: <http://www2.uefs.br/semic/upload/2011/2011XV-049ISA844-100.pdf>
(acesso em 04/2016).

90. Dias, L. R. S., Alvim, M. J. F., Freitas, A. C. C., Barreiro, E. J., Miranda, A. L. P.; Synthesis and analgesic properties of 5-acyl-arylhydrazone 1-H pyrazolo [3,4-b] pyridine derivatives, *Pharm. Acta Helv.* **1994**, 69, 163.
91. Poyares, D., Pinto Jr, L. R., Tavares, S., Barros-Vieira, S.; Hipnoindutores e insônia, *Rev Bras Psiquiatr.* **2005**, 27(Supl I), 2.
92. Ribeiro, C.J.A., Amaral, J. D., Rodrigues, C.M.P., Moreira, R., Santos, M.M.M.; Synthesis and evaluation of spiroisoxazoline oxindoles as anticancer agents, *Bioorgan. Med. Chem.* **2014**, 22, 577.
93. Vardanyan, R.S., Hruby, V.J.; *Synthesis of Essential Drugs*, Elsevier, **2006**, cap.7: Antidepressants, p 103.
94. Leonardi, A., Motta, G., Penninia, R. Testab, R., Sironi, G., Catto, A. Cerri, A., Zappa, M., Bianchif, G., Nardi, D.; Asymmetric N-(3,3-diphenylpropyl)aminoalkyl esters of 4-aryl-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylic acids with antihypertensive activity, *Eur J. Med. Chem.* **1998**, 33 399.
95. Mendes, B.L.M.; Redução, oxidação e cicloadição de compostos nitrogenados buscando a síntese de intermediários de fármacos (dissertação de mestrado), Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo – EEL USP, São Paulo, SP, **2011**.
96. Sokolová, R., Hromadová, M., Fiedler, J. Pospíšil, L. Giannarelli, S. Valášek, M.; Reduction of substituted benzonitrile pesticides, *J. Electroanal. Chem.* **2008**, 622, 211.
97. Tomlin, C.D.S.; *The Pesticide Manual*, 12th ed., British Crop Protection Council, Farnham, UK, **2000**, p. 110 e 548.
98. Remucal, C.K.; The Role of Indirect Photochemical Degradation in the Environmental Fate of Pesticides: A Review, *Environ. Sci.: Processes Impacts* **2014**, 16, 628.
99. Weissberger, A., Klingberg, A., Barnes, R.A., Brody, F., Ruby, P.R., Klingsberg, E. (Ed.); *Chemistry of Heterocyclic Compounds: Pyridine and its Derivatives - Part One*, Interscience Pub., New York, Vol. 14, cap. 1, **1960**.
100. Mushrush, G.W., Beal, E. J., Hardy, D.R., Hughes, J.M.; Nitrogen compound distribution in middle distillate fuels derived from petroleum, oil shale, and tar sand sources, *Fuel Process. Technol.* **1999**, 61, 197.
101. Gonsalves, A.A., Araújo, C.R.M., Leite Filho, C.A., de Medeiros, F.S.; Contextualizando reações ácido-base de acordo com a teoria protônica de brönsted-

- lowry usando comprimidos de propranolol e nimesulida, *Quim. Nova* **2013**, 36 (8) 1236.
102. Nelson, D. L., Cox, M. M.; Lehninger Principles of Biochemistry 4 ed.; W. H. Freeman: New York, cap. 2, **2004**.
103. Burchill, P., Herod, A.A., Pritchard, E.; Investigation of nitrogen compounds in coal tar products. 2. Basic fractions, *Fuel* **1983**, 62, 20.
104. Brown, T.L., Lemay, H.E., Bursten, B.E.E.B; - *Química: a Ciência Central*, Ed. Pearson Education, 2005, 9ª. Ed., cap.24: Química dos compostos de coordenação, p. 884.
105. Altgelt, K.H., Jewell, D.M., Gouw, T.H. (Editors); *Chromatography in Petroleum Analysis*, Marcel Dekker, New York, **1979**, p. 273.
106. Shue, F-F., Yen, T.F.; Concentration and selective identification of nitrogen- and oxygen-containing compounds in shale oil, *Anal. Chem.* **1981**, 53, 2081.
107. M.C. Neves, Aplicação da Cromatografia de Coordenação Organometálica na Extração e Análise de compostos nitrogenados do alcatrão de carvão e do óleo de xisto brasileiros (dissertação de mestrado), Universidade de Pelotas - UFPEL, Pelotas, RS, **1998**.
108. Qi, J., Yan, W., Fei, Y., Su, Y. Dai, Y.; Solvent extraction of nitrogen compounds from catalytically cracked diesel oil by metal ion complexation, *Fuel* **1998**, 77, 255.
109. Oliveira, E.C., de Campos, M.C.V., Rodrigues, M.R.A., Pérez, V.F., Melecchi, M.I.S., Vale, M.G.R., Zini, C.A., Caramão, E.B.; Identification of alkyl carbazoles and alkyl benzocarbazoles in Brazilian petroleum derivatives, *J. Chromatogr. A* **2006**, 1105, 186.
110. Faculdades de Ciências e Tecnologia- Universidade Nova de Lisboa – FCT, disponível em <http://www.dq.fct.unl.pt/servicos-externos/analise-elementar> (acesso em 04/2016)
111. Central Analítica de Química USP – SP, disponível em http://ca.iq.usp.br/novo/paginas_view.php?idPagina=7 (acesso em 04/2016).
112. Eksperiandova, L.P., Fedorov, O.I., Stepanenko, N.A.; Estimation of metrological characteristics of the element analyzer EuroVector EA-3000 and its potential in the single-reactor CHNS mode, *Microchem. J.* **2011**, 99, 235.
113. Wachberger, E., Dirscherl, A., Pulver, K.; Automatic Procedure for the CHN-Analysis of Organic Substances in the Milligram Range, *Microchem. J.* **1971**, 16, 318.
114. Kilic, M., A-Varol, E., Pütün, A. E.; Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *J. Hazard. Mater.* **2011**, 189, 397.

115. Fallavena, V.L.V., de Abreu, C.S., Inácio, T. D., Pires, M., Azevedo, C.M.N., Fernandes, I.D., Ferret, L.S., Tarazona, R.M.; Caracterização detalhada de material de referência certificado de carvão brasileiro, *Quim. Nova* **2013**, 36 (6) 859.
116. Araújo, A.A.S., Mercuri, L.P., Seixas, S.R.S., Storpirtis, S., Matos, J.R.; Determinação dos teores de umidade e cinzas de amostras comerciais de guaraná utilizando métodos convencionais e análise térmica, *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas* **2006**, 42 (2), 269.
117. Sung, Y.J., Seo, Y.B.; Thermogravimetric study on stem biomass of *Nicotiana tabacum*, *Thermochim. Acta* **2009**, 486, 1.
118. Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A.; *Fundamentos de Química Analítica*, 9ª edição, **2015**.
119. Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C.; Characteristics of hemicelluloses, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel* **2007**, 86, 1781.
120. Uzun, B.B., A-Varol, E., Ates, F., Ozbay, N., Putun, A.E.; Synthetic fuel production from tea waste: Characterisation of bio-oil and bio-char, *Fuel* **2010**, 89, 176.
121. Grierson, S., Strezov, V., Shah, P.; Properties of oil and char derived from slow pyrolysis of Tetraselmis Chui, *Bioresource Technol.* **2011**, 102, 8232.
122. Rodrigues, L.D., da Silva, I.T., da Rocha, B.R.T, da Silva, I.M.O.; Uso de briquetes compostos para produção de energia no estado do Pará; *4º Encontro de Energia no Meio Rural*, UNICAMP, Campinas, SP, **2002**.
123. Nunes, V.M.B; *Química dos Biocombustíveis: poder calorífico dos biocombustíveis*, Instituto Politécnico de Tomar – Portugal, 2012, disponível em www.docentes.ipt.pt/valentim/ensino/QB_poder_calorifico.ppt (acesso em 03/2016).
124. Yang, Z., Zhang, S., Liu, L., Li, X., Chen, H., Yang, H., Wang, X.; Combustion behaviours of tobacco stem in a thermogravimetric analyser and a pilot-scale fluidized bed reactor, *Bioresource Technol.* **2012**, 110, 595.
125. Dedavid, B.A., Gomes, C.I., Machado, G.; *Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras*, Ed. EdiPucrs, Porto Alegre, 2007.
126. Boss, C.B., Fredeen, K.J.; Concepts, *Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, 3th Edition, Perkin Elmer Precisely, 2004.
127. Silva, C.R., Nóbrega, J.A., Blanco, T.; Decomposição de argilas em forno de microondas e determinação simultânea dos seus constituintes principais por

- espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado, *Quim. Nova* **2005**, 28 (1), 137.
- 128.Sapkota, A., Krachler, M., Scholz, C., Cheburkin, A. K., Shotyk, W.; Analytical procedures for the determination of selected major (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, and Ti) and trace (Li, Mn, Sr, and Zn) elements in peat and plant samples using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, *Anal. Chim. Acta* **2005**, 540, 247.
- 129.Brunauer, S., Emmet, P.H., Teller, E.; Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
130. Gregg, S.J., Sing, K.S.W.; *Adsorption, surface area and porosity*, London, New York: Academic Press, 1982.
131. de Moraes, S.V.M., Moro, C.C., Costa, T.M.H., Gallas, M.R, Benvenuti, E.; Effects of the high pressure on the morphology of sílica-based hybrid xerogels, *High. Pressure Res.* **2006**, 26 (1), 11.
- 132.Rangel, R.N.; *Práticas de Fisico-Química*, Edt. Edgard Blücher, 3ª Edição, 2006.
- 133.Pena, E.Q., Vieira, C.B., da Silva, C.A., Seshadri, V., Araújo, F.G.; Caracterização de parâmetros de porosidade de concentrados de minérios de ferro pelo método de adsorção de nitrogênio, *Tecnologia em Metalurgia e Materiais* **2008**, 4, 53.
- 134.Barret, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P.; The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isothermas, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373.
- 135.Cohan, L. H.; Hysteresis and the vapor pressure of concave surfaces, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60 (2), 443.
136. Seaton, N.A, Walton, J., Quirke, N.; A new analysis method for the determination of the pore-size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements, *Carbon* **1989**, 27, 853.
- 137.Landers, J., Gor, G.Y., Neimark, A.V.; Density functional theory methods for characterization of porous materials, *Colloid. Surface. A* **2013**, 437, 3.
- 138.Oliveira, V.M.; Estudo da porosidade de pelotas de minério de ferro para altos-fornos através de adsorção física (dissertação de mestrado), Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, Belo Horizonte – MG, **2010**.
139. Escola de Química – UFRJ, *Difração de Raios X – DRX*, disponível em www.eq.ufrj.br/docentes/donato_web/arquivos/drx.ppt (acesso em 04/2016).

140. Teixeira, C.E.; Sobre a teoria da difração de raios-X em estruturas tridimensionais (dissertação de mestrado), Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, Belo Horizonte – MG, **2014**.
141. Su, Y., Zhao, B., Deng, W.; NO reduction by methane over iron oxides: Characteristics and mechanisms, *Fuel* **2015**, 160, 80.140.
142. Jana, M., Saha, S., Samanta, P., Murmu, N.C., Lee, J. H., Kuila, T.; Investigation of the capacitive performance of tobacco solution reduced graphene oxide, *Mater. Chem. Phys.* **2015**, 151, 72.
143. Guascito, M.R., Cesari, D., Chirizzi, D., Genga, A., Contini, D.; XPS surface chemical characterization of atmospheric particles of different sizes, *Atmos. Environ.* **2015**, 116, 146.
144. Tougaard, S.; Surface nanostructure determination by x-ray photoemission spectroscopy peak shape analysis, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1996**, 14, 1415.
145. Vanea, E., Simon, V.; XPS and Raman study of zinc containing silica microparticles loaded with insulin, *Appl. Surf. Sci.* **2013**, 280, 144.
146. Hüfner, S.; *Photoelectron spectroscopy, Principles and Applications*; Segunda Edição, Springer, **1995**.
147. Pietrzak, R.; XPS study and physico-chemical properties of nitrogen-enriched microporous activated carbon from high volatile bituminous coal, *Fuel* **2009**, 88 1871.
148. Collins, C.H., Braga, G.L., Bonato, P.S.; *Introdução a métodos cromatográficos*, Editora da UNICAMP, **1997**.
149. Almeida, T. M., Bispo, M.D., Cardoso, A.R.T., Migliorini, M.V., Schena, T., de Campos, M.C.V., Machado, M.E., López, J.A., Krause, L.C., Caramão, E.B.; Preliminary Studies of Bio-oil from Fast Pyrolysis of Coconut Fibers, *J. Agric. Food Chem.* **2013**, 61, 6812.
150. Cardoso, C.R., Miranda, M.R., Santos, K.G., Ataíde, C.H.; Determination of kinetic parameters and analytical pyrolysis of tobacco waste and sorghum bagasse, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2011**, 92, 392.
151. von Mühlen, C., Zini, C. A., Caramão, E. B., Marriott, P. J.; Nomenclatura na língua portuguesa em cromatografia bidimensional abrangente, *Quim. Nova* **2007**, 30, 682.
152. Pedroso, M. P., de Godoy, L. A. F., Fidélis, C.H.V., Ferreira, E. C., Poppi, R. J., Augusto, F.; Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC × GC), *Quim. Nova* **2009**, 32 (2), 421.

153. Moraes, M. S. A., Zini, C. A., Gomes, C. B., Bortoluzzi, J. H., von Mühlen, C., Caramão, E.B.; Uso da cromatografia gasosa bidimensional abrangente (gc×gc) na caracterização de misturas biodiesel/diesel: aplicação ao biodiesel de sebo bovino, *Quim. Nova* 2011, 34 (7), 1188.
154. Moraes, M.S.A., Migliorini, M. V., Damasceno, F. C., Georges, F., Almeida, S., Zini, C.A., Jacques, R.A., Caramão, E.B.; Qualitative analysis of bio oils of agricultural residues obtained through pyrolysis using comprehensive two dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detector, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2012**, 98, 51.
155. Schneider, J.K., Cunha, M.E., Santos, A.L., Maciel, G.P.S., Brasil, M C., Pinho, A.R., Mendes, F.L., Jacques, R.A., Caramão, E.B.; Comprehensive two dimensional gas chromatography with fast-quadrupole mass spectrometry detector analysis of polar compounds extracted from the bio-oil from the pyrolysis of sawdust, *J. Chromatogr. A* **2014**, 1356, 236.
156. Lazzari, E., Schena, T., Primaz, C.T., Maciel, G.P.S., Machado, M.E., Cardoso, C.A.L., Jacques, R.A., Caramão, E.B.; Production and chromatographic characterization of bio-oil from the pyrolysis of mango seed waste, *Ind. Crop Prod.* **2016**, 83, 529.
157. Saucier, C., Polidoro, A.S., Santos, A.L., Schneider, J.K., Caramão, E.B., Jacques, R.A.; Comprehensive two-dimensional gas chromatography with mass spectrometry applied to the analysis of volatiles in artichoke (*Cynara scolymus* L.) leaves, *Ind. Crop Prod.* **2014**, 62, 507.
158. Schneider, J.K., da Cunha, M.E., dos Santos, A.L., Maciel, G.P.S., Brasil, M.C., Pinho, A.R., Mendes, F.L., Jacques, R.A., Caramão, E.B.; Comprehensive two dimensional gas chromatography with fast-quadrupole mass spectrometry detector analysis of polar compounds extracted from the bio-oil from the pyrolysis of sawdust, *J. Chromatogr. A* **2014**, 1356, 236
159. Mondello, L., Casilli, A., Tranchida, P.Q., Lo Presti, M., Dugo, P., Dugo, G.; Comprehensive gas chromatography coupled to mass spectrometry for the separation of pesticides in a very complex matrix, *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, 389, 1755.
160. Purcaro, G., Tranchida, P.Q., Ragonese, C., Conte, L. Dugo, P. Dugo, G. Mondello, L.; Evaluation of a Rapid-Scanning Quadrupole Mass Spectrometer in an Apolar×Ionic-Liquid Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography System, *Anal. Chem.* **2010**, 82, 8583.

161. Dallüge, J. Beens, J., Brinkman, U.; Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a powerful and versatile analytical tool, *J. Chromatogr. A* **2003**, 1000, 69.
162. Sheillie, R.A., Marriot, P., Huie, C.W.; Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC) and GC×GC-quadrupole MS analysis of Asian and American ginseng, *J. Sep. Sci.* **2003**, 26, 1185.
163. Kallio, M., Hyotyläinen, T., Lehtonen, M., Jussila, M., Hartonen, K., Shimmo, M., Riekkola, M.; Comprehensive two-dimensional gas chromatography in the analysis of urban aerosols, *J. Chromatogr. A* **2003**, 1019, 251.
164. Kochman, M. Gordin, A., Alon, T., Amirav, A.; Flow modulation comprehensive two-dimensional gas chromatography–mass spectrometry with a supersonic molecular beam, *J. Chromatogr. A* **2006**, 1129, 95.
165. Adahchour, M. Beens, J., Vreuls, R.J. J., Brickman, U.A.T.; Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC): I. Introduction and instrumental set-up, *Trends Analyt. Chem.* **2006**, 25, 438.
166. Kueh, A.J., Marriott, P.J., Wynne, P.M., Vine, J.H.; Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography to drugs analysis in doping control, *J. Chromatogr. A* **2003**, 1000, 109.
167. Silva, B.J., Tranchida, P.Q., Purcaro, G., Queiroz, M.E.C., Mondello, L., Lanças, F.M.; Evaluation of comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to rapid scanning quadrupole mass spectrometry for quantitative analysis, *Journal J. Chromatogr. A* 2012, 1255, 177.
168. Vial, J., Noçairi, H., Sassi, P., Mallipatu, S., Cognon, G., Thiébaud, D., Teillet, B., Rutledge, D.N.; Combination of dynamic time warping and multivariate analysis for the comparison of comprehensive two-dimensional gas chromatograms Application to plant extracts, *J. Chromatogr. A* 2009, 1216, 2866.
169. Cochran, J.; Evaluation of comprehensive two-dimensional gas chromatography – time-of-flight mass spectrometry for the determination of pesticides in tobacco, *J. Chromatogr. A* 2008, 1186, 202.
170. Kovatz, E.; Gas-chromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen. Teil 1: Retentions indices aliphatischer Halogenide, Alkohole, Aldehyde und Ketone, *Helv. Chim. Acta* **1958**, 41, 1915.

171. van den Dool, H., Kratz, P.D.; A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas—liquid partition chromatography, *J. Chromatogr. A* **1963**, 11, 463.
172. Mondello, L., Tranquida, P.Q, Dugo, P., Dugo, G.; Comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry: a review, *Mass Spectrom. Rev.* **2008**, 27, 101.
173. Von Mullen, C., Marriott, P. J.; Retention indices in comprehensive two-dimensional gas chromatography, *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, 401, 2351.
174. Cardoso, C.R., Oliveira, T.J.P., Santana Junior, J.A., Ataíde, C.H.; Physical characterization of sweet sorghum bagasse, tobacco residue, soy hull and fiber sorghum bagasse particles: Density, particle size and shape distributions, *Powder Technol.* **2013**, 245, 105.
175. Maschio, G., Koufopoulos, C., Lucchesi, A.; Pyrolysis, a promising route for biomass utilization, *Bioresource Technol.* **1992**, 42, 219.
176. Wu, B., Cheng, G., Jiao, K., Shi, W., Wang, C., Xu, H.; Mycoextraction by *Clitocybe maxima* combined with metal immobilization by biochar and activated carbon in an aged soil, *Sci. Total Environ.* **2016**, 562, 732.
177. Li, Y., Ruan, G., Jalilov, A.S., Tarkunde, Y.R., Fei, H., Tour, J.M.; Biochar as a renewable source for high-performance CO₂ sorbent, *Carbon* **2016**, 107, 344.
178. Qian, K., Kumar, A., Zhang, H., Bellmer, D., Huhnke, R.; Recent advances in utilization of biochar, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2015**, 42, 1055.
179. Bae, Y.J., Ryu, C., Jeon, J.K., Park, J., Suh, D.J., Suh, Y.W., Chang, D., Park, Y.K.; The characteristics of bio-oil produced from the pyrolysis of three marine Macroalgae, *Bioresource Technol.* **2011**, 102, 3512.
180. Chun, Y., Sheng, G.Y., Chiou, C.T., Xing, B.S.; Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38 (17), 4649.
181. Fadhil, A.B., Dheyab, M.M., Abdul-Qader, Y.; Purification of biodiesel using activated carbons produced from spent tea waste, *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences (JAAUBAS)* **2012**, 11, 45. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* 2012, 11, 45.
182. Mocellin, C.; Pirólise de lodo de esgoto sanitário: produção de adsorvente e óleos combustíveis (dissertação de mestrado), Universidade Federal Tecnológica do Paraná - UTPR, Curitiba - Paraná, **2007**.

183. Mosa, A., El-Banna, M.F., Gao, B.; Biochar filters reduced the toxic effects of nickel on tomato (*Lycopersicon esculentum* L.) grown in nutrient film technique hydroponic system, *Chemosphere* **2016**, 149, 254.
184. Wu, B., Cheng, G., Jiao, K., Shi, W., Wang, C., Xu, H.; Mycoextraction by *Clitocybe maxima* combined with metal immobilization by biochar and activated carbon in an aged soil, *Sci. Total Environ.* **2016**, 562, 732.
185. Huang, Y-F., Chiueh, P.-T., Shih, C-H., Lo, S-L., Sun, L., Zhong, Y., Qiu, C.; Microwave pyrolysis of rice straw to produce biochar as an adsorbent for CO₂ capture, *Energy* **2015**, 84 75.
186. Ahmad, M., Ok, Y.S, Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Kim, B-Y., Ahn, J-H., Lee, Y.H., Al-Wabel, M.I., Lee, S-E., Lee, S.S.; Lead and copper immobilization in a shooting range soil using soybean stover- and pine needle-derived biochars: Chemical, microbial and spectroscopic assessments, *J. Hazard. Mater.* **2016**, 301, 179.
187. Faccini, S.C., Dalla Vecchia, I., Ribeiro, D., Zini, C.A., Caramão, E.B.; Comprehensive two-dimensional GC with TOF-MS detection: study of pyrolytic bio-oil of kraft mill residues. *J. Braz. Chem. Soc.* **2013**, 24, 1085.
188. ABNT NBR 8289; *Carvão Mineral Determinação do Teor de Cinzas*, Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT): Rio de Janeiro, **1983**.
189. Método ASTM – American Society for Testing and Materials, Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke, D5865, disponível em http://www.techstreet.com/standards/ASTM/D5865_10?product_id=1673089 (acesso em 05/ 2015) **2007**, p 1.
190. British Standard, Solid Biofuels. *Determination of moisture content. Oven dry method. Total moisture. Simplified Method.* BS EN 14774 -2, **2009**, p 1.
191. Tedesco, M.J., Gianello, C., Bissani, C. A., Bohnen, H., Volkweiss, S.J.; *Análise de Solos, Plantas e outros materiais*, 2. ed. rev. e ampl., Departamento de Solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, **1995**, p 74.
192. Conegero, L.S., Ide, R.M., Nazari, A. S., Sarragiotto, M.H., Dias Filho, B.P., Nakamura, C.V., de Carvalho, J. E., Foglio, M.A.; Constituintes químicos de *Alchornea glandulosa* (*Euphorbiaceae*), *Quim. Nova* **2003**, 26(6), 825.
193. Bridgwater, A.V., Czernick, S.; Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil, *Energ. Fuel.* **2004**, 18, 70.
194. da Cunha, M. E., Schneider, J. K., Brasil, M. C., Cardoso, C. A., Monteiro, L. R., Mendes, F. L., Pinho, A., Jacques, R.A., Machado, M.E., Freitas, L.S., Caramão, E.B.;

- Analysis of fractions and bio-oil of sugar cane straw by one-dimensional and two-dimensional gas chromatography with quadrupole mass spectrometry (GC × GC/qMS), *Microchem. J.* **2013**, 110, 113.
195. Library of the National Institute of Standards and Technology–NIST–MS Search 2.0.
196. Galhetas, M., Mestre, A. S., Pinto, M. L., Gulyurtlu, I., Lopes, H., Carvalho, A. P.; Chars from gasification of coal and pine activated with K₂CO₃: Acetaminophen and caffeine adsorption from aqueous solutions, *J. Colloid Interf. Sci.* **2014**, 433, 94.
197. Pedrini Neto, C.P.; Epoxidação de SBR: Obtenção e avaliação de propriedades (dissertação de mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS, **1999**, p. 50.
198. Grison, E.C., Becker, E.J., Sartori, A.F.; Borrachas e seus aditivos: componentes, influências e segredos, Cya, Ed. Letra e Vida, 2010.
199. El- Sabbaagh, S. H.; Compatibility study of natural rubber and ethylene–propylene diene rubber blends, *Polym. Test.* **2003**, 22, 93.
200. Coelho, D.B., Mariano, R.M., Zine, C.L.G, Nunes, R.C.R., Visconte, L.L.Y.; Misturas NR/SBR: Influência da Ordem de Adição dos Aditivos da Mistura e do Tipo de Carga sobre Propriedades Mecânicas, *Polímeros* **2011**, 21(3), 204.
201. Faccinni, C. S.; Obtenção de bio-óleos por pirólise de resíduos da indústria de celulose e sua caracterização por cromatografia gasosa, (tese de doutorado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, **2012**.
202. Migliorini, M. V., Moraes, M.S.A., Machado, M. E., Caramão, E. B.; Caracterização de fenóis no bio- óleo da pirólise de caroço por GC/MS e GC×GC/TOFMS, *Scientia Chromatographica* **2013**, 5 (1), 47.
203. Almeida, S. R.; Pirólise rápida da casca de arroz: estudos de parâmetros e caracterização de produtos (dissertação de mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS, **2010**.
204. Rodríguez, R.A.V.; *Relatório Científico da Bioware Tecnologia e Termoconversão de Biomassa S/C LTDA*, Uso da Biomassa como Energia Limpa e Matéria Prima Renovável, Campinas, **2006**, p- 157.
205. Diniz, J., Cardoso, A. L., Stahl, J. A., Villetti, M. A., Martins, A. F.; Poder calorífico da casca de arroz, caroço de pêssago, serragem de eucalipto e de seus produtos de pirólise, *Ciência e Natura*, **2004**, 26 (2), 25.

206. Crnkovic, P.M., Polito, W.L., da Silva Filho, C.G., Milioli, F.E, Pagliuso, J.D.; Efeito da granulometria na decrepitação durante a decomposição térmica de calcários e carvão, *Quim. Nova* **2004**, 27, 58.
207. Rout P.K., Naik, M.K., Naik, S.N., Goud V.V., Das L.M., Dalai A.K.; Supercritical CO₂ Fracionation of Bio-oil Produced from Mixed Biomass of Wheat and Wood Sawdust, *Energ. Fuel*. **2009**, 23, 6181.
208. Wang, S.; Guo, X.; Wang, K.; Luo, Z.; Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2011**, 91, 183.
209. Raveendran, K., Ganesh, A., Khilar, K. C.; Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components, *Fuel* **1996**, 75 (8), 987.
210. Lievens, C., Mourant, D., He, M., Gunawan, R., Li, X., Lie, C.Z.; An FT-IR spectroscopic study of carbonyl functionalities in bio-oils, *Fuel* **2011**, 90, 3417.
211. Wu, Y.P.S.; The structural and thermal characteristics of wheat straw hemicellulose, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2010**, 88, 134.
212. Wen-xi, L., Jian-wei, L., Fang, C., Xiao-kun, L.; Effect of NPK Application on Yield, Nutrients and Water Utilization Under Sudangrass and Ryegrass Rotation Regime, *Agric. Sci. China* **2010**, 9, 1026.
213. Zheng, S., Cao, H., Huang, Q., Liu, M., Lin, X., Li, Z.; Long-term fertilization of P coupled with N greatly improved microbial activities in a paddy soil ecosystem derived from infertile land, *Eur. J. Soil Biol.* **2016**, 72, 14.
214. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, 2004; disponível em: www.mma.gov.br/port/conama/processos/CB5F6214/LODOMETAL.pdf, acesso em 08/2015.
215. Dall'Agnesse, T.M.F.; Avaliação da concentração de metais pesados em dejetos líquido de suínos, no município de Capitão, RS, Brasil (dissertação de mestrado), Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, Santa Cruz do Sul, RS, **2011**, p. 16.
216. Coulson, J.M., Richardson, J.F.; *Tecnologia Química*, Edt. Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, **1982**.
217. Manique, M. C.; Caracterização e utilização da cinza de casca de arroz como adsovente na purificação de biodiesel de óleo de fritura (dissertação de mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS, **2011**.
218. Gregg, S.J. *Adsorption, surface area and porosity*, Sing KSW, 2nd ed. Academic London, 1982.

- 219.Horvath, G., Kawazoe, K.; Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon, *J. Chem. Eng. Jpn.* **1983**, 16, 470.
- 220.Xu, X., Kan, Y., Zhao, L., Cao, X.; Chemical transformation of CO₂ during its capture by waste biomass derived biochars, *Environ. Pollut.* 2016, 213, 533.
- 221.Huang, Y-F., Chiueh, P-T., Shih, C-H. Lo, S.L., Sun, L., Zhong, Y., Qiu, C.; Microwave pyrolysis of rice straw to produce biochar as an adsorbent for CO₂ capture, *Energy* **2015**, 84, 75.
- 222.Manique, M.C., Faccini, C.S., Onorevoli, B., Benvenuti, E.V., Caramão, E.B.; Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil, *Fuel* **2012**, 92, 56.
- 223.Han, J., Lee, S., Choi, K., Kim, J., Ha, D., Lee, C-G., An, B., Lee, S-H., Mizuseki, H., Choi, J-W., Kang, S.; Effect of nitrogen doping on titanium carbonitride-derived adsorbents used for arsenic removal, *J. Hazar. Mater.* **2016**, 302, 375.
- 224.Gibot, P., Schnell, F., Spitzer, D.; Enhancement of the graphitic carbon nitride surface properties from calcium salts as templates, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2016**, 219, 42.
- 225.Paik, S., Biswas, S., Bhattacharya, S., Roy, S.B.; Effect of ammonium nitrate on precipitation of Ammonium Di-Uranate (ADU) and its characteristics, *J. Nucl. Mat.* **2013**, 440, 34.
- 226.Watling, K.M., Parr, J.F., Rintoul, L., Brown, C.L., Sullivan, L.A.; Raman, infrared and XPS study of bamboo phytoliths after chemical digestion, *Spectrochim. Acta A* **2011**, 80, 106.
227. Swiatowska, J., Lair, V., Pereira-Nabais, C., Cote, G., Marcus, P., Chagnes, A.; XPS, XRD and SEM characterization of a thin ceria layer deposited onto graphite electrode for application in lithium-ion batteries, *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257, 9110.
- 228.Torrise, A.; XPS study of five fluorinated compounds deposited on calcarenite stone Part II: Aged samples, *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 254, 7127.
- 229.Choi, J., Lee, S., Lee, B., Jeong, Y., Oh, H., Chi, C.; Purifying behavior of photocatalytic TiO₂ anodized in nitrate ion containing solution, *Trans. Nonferr. Metal Soc.* **2009**, 19, 1027.
- 230.Pandey, M.P., Kim, C.S.; Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods, *Chem. Eng. Technol.* **2011**, 34, 29.
- 231.Kleinert, M., Barth, T.; Phenols from lignin, *Chem. Eng. Technol* **2008**, 31(5), 736.

232. Asmadi, M., Kawamoto, H., Saka, S.; Thermal reactivities of catechols/pyrogallols and cresols/xilenols as lignin pyrolysis intermediates, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2011**, 92, 76.
233. Torri, I.D.V., Paasikallio, V., Faccini, C.S., Huff, R., Caramão, E.B., Sacon, V., Oasmaa, A., Zini, C.A.; Bio-oil production of softwood and hardwood forest industry residues through fast and intermediate pyrolysis and its chromatographic characterization, *Bioresource Technol.* **2016**, 200, 680.
234. Torres, E.M.M.; A evolução da indústria petroquímica brasileira, *Quim. Nova* **1997**, 20, 49.
235. Effendi, A., Gerhauser, H., Bridgwater, A.V.; Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2008**, 12, 2092.
236. Queiroz, M.E.C.; Microextração em fase sólida no capilar (in-tube SPME) para automação das análises de fármacos em fluidos biológicos, *Scientia Chromatographica* **2009**, 1 (2), 13.
237. Dalcomo, M.P.; Tratamento da Tuberculose Sensível e Resistente, *Pulmão RJ* **2012**, 21 (1), 55.

ANEXO



ANEXO

Tabela A1: Identificação dos compostos presentes na amostra de **bio-óleo** da torta residual da semente de tabaco energético analisada por GC×GC/qMS.

Compound Name	1tR (min)	2tR (s)(*)	2tR (s)	volume %	formula	LPTRI		
						exp.	web	(exp- web)
Butanoic acid, 3-methyl-	11,92	1,45	5,45	0,44	C ₅ H ₁₀ O ₂	844	848	-4
Butanoic acid, 2-methyl-	12,33	1,45	5,45	0,25	C ₅ H ₁₀ O ₂	854	868	-14
Hexanoic acid	17,75	0,55	0,55	0,08	C ₆ H ₁₂ O ₂	986	970	16
9-Hexadecenoic acid	47,92	1,00	1,00	0,07	C ₁₉ H ₃₆ O	1863	1857	6
Oleic Acid	54,42	1,10	1,10	0,32	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	2121	2102	19
9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	55,08	1,20	1,20	1,05	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	2150	2140	10
acids				2,20				
2-Furanmethanol	12,25	0,80	0,80	0,82	C ₅ H ₆ O ₂	852	865	-13
11-Dodecenol	36,75	0,65	0,65	0,09	C ₁₂ H ₂₄ O	1485	1466	19
Z-10-Pentadecen-1-ol	42,25	0,75	0,75	0,20	C ₁₅ H ₃₀ O	1661		
9-Tetradecen-1-ol, (E)-	42,58	0,75	0,75	0,21	C ₁₄ H ₂₈ O	1672	1668	4
1-Heptadecanol	43,17	0,70	0,70	0,22	C ₁₄ H ₂₈	1692	1673	19
alcohols				1,53				
2-Methylbutanoic anhydride	26,25	2,00	2,00	0,15	C ₁₀ H ₁₈ O ₃	1192	1190	2
anhydrides				0,15				
Pentanedioic acid, dibutyl ester	42,17	1,05	1,05	0,11	C ₁₃ H ₂₄ O ₄	1658	1648	10
Pentanoic acid, 10-undecenyl ester	45,33	0,95	0,95	0,17	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	1768	1769	-1
11-Tridecenyl propionate	45,58	0,90	0,90	0,16	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	1776	1787	-11
Decanoic acid, cyclohexyl ester	47,00	0,80	0,80	0,05	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	1828	1842	-14
14-Methylpentadecano-15-lactone	48,17	0,95	0,95	0,20	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	1872	1877	-5
7-Hexadecenoic acid, methyl ester	48,83	1,00	1,00	0,12	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	1897	1900	-3
Hexadecanoic acid, methyl ester	49,58	0,95	0,95	0,14	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	1926	1924	2
9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester	53,92	1,15	1,15	0,44	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	2100	2101	-1
esters				1,40				
Benzofuran, 2,3-dihydro-	27,25	2,20	6,20	1,96	C ₈ H ₈ O	1218	1224	-6
ethers				1,96				
Octane, 3-methyl-	12,83	1,25	5,25	0,13	C ₉ H ₂₀	867	870	-3
Octane, 2-methyl-	12,58	1,25	5,25	0,15	C ₉ H ₂₀	860	864	-4
Nonane	14,00	1,30	5,30	0,12	C ₉ H ₂₀	896	900	-4
Octane, 4-ethyl-	16,58	1,30	5,30	0,09	C ₁₃ H ₂₈	958	956	2
Octane, 2,3-dimethyl-	17,08	0,35	0,35	0,07	C ₁₀ H ₂₂	970	955	15
Decane	18,33	0,35	0,35	0,12	C ₁₀ H ₂₂	1000	1000	0
Decane, 3-methyl-	20,50	0,35	0,35	0,04	C ₁₁ H ₂₄	1051	1069	-18

Decane, 2-methyl-	21,00	0,35	0,35	0,05	C ₁₁ H ₂₄	1063	1065	-2
Decane, 3-methyl-	21,33	0,35	0,35	0,03	C ₁₁ H ₂₄	1071	1073	-2
Heptane, 4-ethyl-2,2,6,6-tetramethyl-	22,50	0,40	0,40	0,07	C ₁₃ H ₂₈	1098	1080	18
Tridecane	30,33	0,50	0,50	0,09	C ₁₃ H ₂₈	1300	1300	0
1-Tetradecene	33,58	0,55	0,55	0,12	C ₁₄ H ₂₈	1391	1389	2
Tetradecane	33,83	0,55	0,55	0,13	C ₁₄ H ₃₀	1398	1400	-2
Pentadecane	37,25	0,60	0,60	0,23	C ₁₉ H ₄₀	1500	1500	0
Hexadecane	40,42	0,60	0,60	0,36	C ₁₆ H ₃₄	1600	1600	0
Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	41,92	0,60	0,60	0,27	C ₁₇ H ₃₆	1650	1664	-14
Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	43,42	0,65	0,65	0,46	C ₁₉ H ₄₀	1700	1702	-2
Octadecane	46,25	0,70	0,70	0,26	C ₁₈ H ₃₈	1800	1800	0
Nonadecane	48,92	0,75	0,75	0,19	C ₁₉ H ₄₀	1900	1900	0
Eicosane	51,50	0,80	0,80	0,32	C ₂₀ H ₄₂	2000	2000	0
Heneicosane	53,92	0,85	0,85	0,19	C ₂₁ H ₄₄	2100	2100	0
Docosane	56,25	0,90	0,90	0,32	C ₂₂ H ₄₆	2200	2200	0
Tricosane	58,50	0,95	0,95	0,61	C ₂₃ H ₄₈	2300	2300	0
Pentacosane	62,67	1,10	1,10	0,47	C ₂₅ H ₅₂	2500	2500	0
Hexacosane	64,83	1,25	1,25	0,23	C ₂₆ H ₅₄	2600	2600	0
saturated hydrocarbons					5,09			
(3E)-4-Methyl-1,3-heptadiene	10,50	1,30	5,30	0,28	C ₈ H ₁₄	808	792	16
2-Hexene, 3,5,5-trimethyl-	11,00	1,25	5,25	0,28	C ₉ H ₁₈	821	816	5
2,4-Dimethyl-1-heptene	11,33	1,30	5,30	0,20	C ₉ H ₁₈	829	819	10
1-Nonene	13,58	0,35	0,35	0,27	C ₉ H ₁₈	885	890	-5
b-Myrcene	17,92	1,50	5,50	0,68	C ₁₀ H ₁₆	990	988	2
1,3,6-Octatriene, 3,7-dimethyl-, (Z)-	18,92	0,55	0,55	0,09	C ₁₀ H ₁₆	1014	1024	-10
1, 13- Tetradecadiene	33,33	0,60	0,60	0,09	C ₁₄ H ₂₆	1384	1385	-1
1-Pentadecene	36,92	1,60	5,60	0,20	C ₁₅ H ₃₀	1490	1493	-3
1-Hexadecene	40,17	0,65	0,65	0,18	C ₁₆ H ₃₂	1592	1592	0
8-Heptadecene	42,92	0,70	0,70	0,20	C ₁₇ H ₃₄	1683	1677	6
3-Octadecene, (E)-	46,00	0,75	0,75	0,13	C ₁₈ H ₃₆	1791	1795	-4
10-Heneicosene	49,42	0,80	0,80	0,05	C ₂₁ H ₄₂	1919	1912	7
unsaturated hydrocarbons					2,62			
Ethylbenzene	12,58	0,55	0,55	0,62	C ₈ H ₁₀	860	855	5
p-Xylene	12,92	0,55	0,55	1,88	C ₈ H ₁₀	869	875	-6
o-Xylene	13,92	0,65	0,65	1,14	C ₈ H ₁₀	894	900	-6
Benzene, propyl-	16,42	0,65	0,65	0,45	C ₉ H ₁₂	954	952	2
Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	16,75	0,65	0,65	0,75	C ₉ H ₁₂	962	964	-2
Benzene, 1,2,4-trimethyl-	17,08	0,65	0,65	0,42	C ₉ H ₁₂	970	988	-18
Benzene, 1-ethyl-4-methyl-	17,58	0,70	0,70	0,26	C ₉ H ₁₂	982	965	17
Benzene, 1,2,4-trimethyl-	18,17	0,70	0,70	0,89	C ₉ H ₁₂	996	994	2
Benzene, 1,2,4-trimethyl-	19,42	0,75	0,75	0,90	C ₉ H ₁₂	1025	1000	25

Benzene, 1-methyl-3-propyl-	20,58	0,70	0,70	0,21	C ₁₀ H ₁₄	1053	1065	-12
Benzene, 1-ethyl-3,5-dimethyl-	20,92	0,70	0,70	0,40	C ₁₀ H ₁₄	1061	1060	1
Benzene, 1-ethyl-3,5-dimethyl-	21,75	0,75	0,75	0,20	C ₁₀ H ₁₄	1080	1066	14
Benzene, 1-ethyl-2,4-dimethyl-	22,08	0,75	0,75	0,21	C ₁₀ H ₁₄	1088	1087	2
Benzene, 1,2,3,5-tetramethyl-	23,33	0,80	0,80	0,21	C ₁₀ H ₁₄	1119	1118	1
Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	23,50	1,80	5,80	0,33	C ₁₀ H ₁₄	1123	1123	0
Benzene, heptyl-	32,75	0,80	0,80	0,18	C ₁₃ H ₂₀	1367	1356	11
Benzene, octyl-	36,33	0,85	0,85	0,20	C ₁₄ H ₂₂	1472	1468	4
Biphenyl	33,58	1,30	1,30	0,90	C ₁₂ H ₁₀	1391	1384	7
1,1'-Biphenyl, 3-methyl-	37,17	1,35	1,35	0,31	C ₁₃ H ₁₂	1498	1490	8
Indane	20,00	0,90	0,90	0,37	C ₉ H ₁₀	1039	1034	5
Indene	20,42	1,00	1,00	0,39	C ₉ H ₈	1049	1031	18
1H-Indene, 2,3-dihydro-2-methyl-	22,17	0,85	0,85	0,24	C ₁₀ H ₁₂	1090	1082	8
1H-Indene, 2,3-dihydro-2-methyl-	24,33	0,90	0,90	0,29	C ₁₀ H ₁₂	1144	1139	5
Naphthalene	26,25	1,25	1,25	0,95	C ₁₀ H ₈	1192	1179	13
1-methyl naphthalene	30,50	1,25	1,25	1,61	C ₁₁ H ₁₀	1305	1306	-1
Naphthalene, 1,3-dimethyl-	34,08	1,25	1,25	0,29	C ₁₂ H ₁₂	1405	1405	0
Naphthalene, 1,3-dimethyl-	35,17	1,30	1,30	0,32	C ₁₂ H ₁₂	1438	1425	13
Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	38,75	1,30	1,30	0,37	C ₁₃ H ₁₄	1547	1553	-6

aromatic hydrocarbons

15,29

Cyclohexane, 1,4-dimethyl-	10,33	1,25	5,25	0,11	C ₈ H ₁₆	804	806	-2
Cyclohexane, 1-ethyl-4-methyl-, cis-	14,33	1,35	5,35	0,11	C ₉ H ₁₈	904	897	7
Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 3,6,6-trimethyl-	15,58	1,45	5,45	0,30	C ₁₀ H ₁₆	934	948	-14
β-Pinene	17,33	0,50	0,50	0,12	C ₁₀ H ₁₆	976	977	-1
Isolimonene	17,50	0,55	0,55	0,10	C ₁₀ H ₁₆	980	983	-3
α-Phellandrene	18,67	0,55	0,55	0,15	C ₁₀ H ₁₆	1008	1007	1
Sylvestrene	19,67	0,60	0,60	2,01	C ₁₀ H ₁₆	1031	1032	-1

cyclic hydrocarbons

2,89

Ethanone, 1-(2-furanyl)-	14,58	1,00	1,00	0,16	C ₆ H ₆ O ₂	910	911	-1
2-Cyclopenten-1-one	11,50	1,00	1,00	0,14	C ₅ H ₆ O	833	834	-1
2(3H)-Furanone, 5-methyl-	15,83	1,40	1,40	0,06	C ₅ H ₆ O ₂	940	920	20
2(3H)-Furanone, dihydro-5-methyl-	16,42	1,40	1,40	0,03	C ₅ H ₈ O ₂	954	956	-2
2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	17,00	1,15	1,15	0,31	C ₆ H ₈ O	968	973	-5
2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	20,08	1,10	1,10	0,25	C ₇ H ₁₀ O	1041	1040	1
2(3H)-Benzofuranone, hexahydro-3-methylene-	29,75	1,45	1,45	0,65	C ₉ H ₁₂ O ₂	1284	1273	11
2(3H)-Naphthalenone, 4,4a,5,6,7,8-hexahydro-1-methoxy-	35,58	1,20	1,20	0,30	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	1450	1449	1
2H-Pyran-2-one, tetrahydro-6-pentyl-	38,17	2,45	2,45	0,09	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	1529	1510	19
2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	38,50	1,65	1,65	0,95	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	1539	1541	-2
2(3H)-Furanone, 5-heptyldihydro-	39,42	2,65	2,65	0,07	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	1568	1573	-5

1-Phenyl-2,4-pentadiynone	41,33	1,70	1,70	1,11	C ₁₁ H ₁₀ O	1631	1611	20
ketones		4,13						
Methacrylamide, N-propyl-	22,83	1,50	1,50	0,21	C ₇ H ₁₃ NO	1106	1106	0
Phenylpropanamide	38,08	2,00	2,00	0,36	C ₉ H ₁₁ NO	1526	1528	-2
Benzamide, 3-methoxy-N-ethyl-	43,83	2,10	2,10	0,48	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	1715	1709	6
Propanamide, N-(3-nitrophenyl)-2-methyl-	48,83	3,50	3,50	0,28	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₃	1897	1899	-2
Benzenemethanamine, N-methyl-	19,08	0,80	0,80	0,26	C ₈ H ₁₁ N	1018	1026	-8
1(2H)-Naphthalenone, 2-amino-2,3-dihydro-	39,08	1,90	1,90	1,77	C ₁₀ H ₁₁ NO	1558	1542	16
N-Phthaloyltyramine	62,92	3,55	3,55	0,26	C ₁₆ H ₁₃ NO ₃	2512	2531	-19
(E)-N-Methoxy-1-(4-methylphenyl)propanimine	35,75	1,90	1,90	0,59	C ₁₂ H ₁₇ NO	1455	1471	-16
Indole	30,33	1,70	1,70	1,62	C ₈ H ₇ N	1300	1295	5
1H-Indole, 3-methyl-	33,75	1,65	1,65	1,87	C ₉ H ₉ N	1395	1395	0
1H-Indole, 2,4-dimethyl-	37,00	1,65	1,65	1,44	C ₁₀ H ₁₁ N	1493	1485	8
9H-Pyrido[3,4-b]indole	51,58	2,75	2,75	0,79	C ₁₁ H ₈ N ₂	2003	2009	-6
Benzonitrile	17,75	1,15	1,15	0,39	C ₇ H ₅ N	986	986	0
3-Pyridinecarbonitrile	18,67	1,35	1,35	0,08	C ₆ H ₄ N ₂	1008	1007	1
2-Pyridinecarbonitrile	21,17	1,50	1,50	0,17	C ₆ H ₄ N ₂	1067	1079	-12
Benzonitrile, 2-methyl-	21,33	1,15	1,15	0,39	C ₈ H ₇ N	1071	1071	0
Benzyl nitrile	24,17	1,50	1,50	0,69	C ₈ H ₇ N	1140	1140	0
(2-Isocyanatoethyl)benzene	27,83	1,15	1,15	0,80	C ₉ H ₉ NO	1233	1225	8
Benzenepropanenitrile	28,25	1,55	1,55	0,89	C ₉ H ₉ N	1244	1246	-2
4-Aminobenzyl cyanide	35,17	2,05	2,05	0,08	C ₈ H ₈ N ₂	1438	1450	-13
2-(3-Hydroxyphenyl)acetonitrile	36,75	1,90	1,90	0,53	C ₈ H ₇ NO	1485	1494	-9
3-(4-Hydroxyphenyl)propionitrile	39,58	2,00	2,00	0,67	C ₉ H ₉ NO	1574	1570	4
4-Cyanobenzoic acid, butyl ester	39,67	2,40	2,40	0,11	C ₁₂ H ₁₃ NO ₂	1576	1593	-17
11-Octadecynenitrile	53,50	1,30	1,30	0,72	C ₁₈ H ₃₁ N	2083	2073	10
Octadecanenitrile	54,17	1,15	1,15	0,32	C ₁₈ H ₃₅ N	2111	2105	6
Pyrazine, ethyl-	14,83	0,80	0,80	0,10	C ₆ H ₈ N ₂	916	913	3
1-Benzylpiperazine	37,58	1,65	1,65	0,67	C ₁₁ H ₁₆ N ₂	1511	1516	-5
Pyridine, 3-methyl-	10,92	0,65	0,65	0,66	C ₆ H ₇ N	819	823	-4
Pyridine, 3-methyl-	12,75	0,75	0,75	0,39	C ₆ H ₇ N	865	864	1
Pyridine, 2,6-dimethyl-	13,50	0,70	0,70	0,45	C ₇ H ₉ N	883	874	9
Pyridine, 2-ethyl-	14,33	0,75	0,75	0,27	C ₇ H ₉ N	904	901	3
Pyridine, 2,4-dimethyl-	15,50	0,80	0,80	0,93	C ₇ H ₉ N	932	925	7
Pyridine, 2,4-dimethyl-	16,17	0,85	0,85	0,27	C ₇ H ₉ N	948	935	13
Pyridine, 2-amino-	19,00	1,25	1,25	0,49	C ₅ H ₆ N ₂	1016	1002	14
2-Pyridinamine, N-methyl-	21,92	1,25	1,25	0,18	C ₆ H ₈ N ₂	1084	1099	-15
2-Pyridinamine, 3-methyl-	22,58	1,30	1,30	0,29	C ₆ H ₈ N ₂	1100	1099	1
3-Aminopyridine	23,08	1,60	1,60	0,23	C ₅ H ₆ N ₂	1113	1105	8

1-Piperidinecarboxaldehyde	24,50	1,70	1,70	0,21	C ₆ H ₁₁ NO	1148	1145	3
2-Isobutyl-4-methylpyridine	24,67	0,80	0,80	0,11	C ₁₀ H ₁₅ N	1152	1154	-2
Methyl 1,2,3,6-tetrahydropyridine-3-carboxylate	25,92	2,00	2,00	0,15	C ₅ H ₆ N ₂ O ₄	1183	1164	19
Quinoline	28,42	1,50	1,50	0,57	C ₉ H ₇ N	1249	1239	10
Picolinamide	28,92	1,75	1,75	0,48	C ₆ H ₆ N ₂ O	1262	1268	-6
Isoquinoline	29,25	1,50	1,50	0,57	C ₉ H ₇ N	1271	1261	10
Diaminopyridine	29,67	2,10	2,10	0,04	C ₅ H ₇ N ₃	1282	1298	-16
s-Triazolo[1,5-a]pyridine, 8-amino-	30,58	1,80	1,80	0,21	C ₆ H ₆ N ₄	1307	1299	8
1,2,3,4 - Tetrahydroquinoline, N-methyl-	32,58	1,50	1,50	0,94	C ₁₀ H ₁₃ N	1363	1377	-14
6-Amino-3,4-dihydro-1H-quinolin-2-one	46,42	2,35	2,35	0,30	C ₉ H ₁₀ N ₂ O	1806	1809	-3
8-Hydrazino-6-methoxyquinoline	48,17	2,70	2,70	0,27	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O	1872	1870	2
Ethanone, 1-(1H-pyrrol-2-yl)-	21,00	1,25	1,25	0,19	C ₆ H ₇ NO	1063	1063	0
2-Pyrrolidinone	21,67	1,70	1,70	0,24	C ₄ H ₇ NO	1078	1076	2
2,5-Pyrrolidinedione, 1-methyl-	22,17	1,85	1,85	0,35	C ₅ H ₇ NO ₂	1090	1092	-2
L-Proline, 5-oxo-, methyl ester	33,25	1,90	1,90	0,58	C ₆ H ₉ NO ₃	1381	1391	-10
Carbazole	48,00	2,30	2,30	0,39	C ₁₂ H ₉ N	1866	1851	15
9H-1,2,4-Triazolo[4,3-b]1,2,4-triazepin-8-ol, 3-amino-6-methyl-	48,75	2,70	2,70	0,57	C ₆ H ₈ N ₆ O	1894	1881	13
1,1'-Biphenyl]-4-ol, 3-amino-	48,92	2,10	2,10	0,80	C ₁₂ H ₁₁ NO	1900	1900	0
3-Amino-2,3-dihydrobenzoic acid, N-dimethylaminomethylene, butyl ester	50,50	2,90	2,90	0,42	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₂	1961	1947	14
N-compounds					28,08			
Phenol	17,58	0,95	0,95	2,38	C ₆ H ₆ O	982	998	-16
Phenol, 2-methyl-	20,67	1,00	1,00	1,51	C ₇ H ₈ O	1055	1046	9
Phenol, 4-methyl-	21,50	1,00	1,00	2,97	C ₇ H ₈ O	1075	1055	20
Phenol, 2-methoxy-	22,17	1,15	1,15	1,68	C ₇ H ₈ O ₂	1090	1090	0
Phenol, 2,6-dimethyl-	22,92	1,05	1,05	1,09	C ₈ H ₁₀ O	1108	1108	0
Phenol, 2-ethyl-	24,17	1,00	1,00	0,79	C ₈ H ₁₀ O	1140	1137	3
Phenol, 2,5-dimethyl-	24,58	1,00	1,00	1,00	C ₈ H ₁₀ O	1150	1139	11
Phenol, 4-ethyl-	25,33	1,05	1,05	2,54	C ₈ H ₁₀ O	1169	1156	13
Phenol, 2,5-dimethyl-	25,75	1,10	1,10	1,17	C ₈ H ₁₀ O	1179	1182	-3
Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	26,42	1,10	1,10	1,25	C ₈ H ₁₀ O ₂	1196	1201	-5
1,2-Benzenediol	27,00	1,15	1,15	2,02	C ₆ H ₆ O ₂	1211	1197	14
Phenol, 2-ethyl-5-methyl-	28,08	1,05	1,05	1,36	C ₉ H ₁₂ O	1240	1227	13
Phenol, 4-propyl-	28,83	1,05	1,05	0,72	C ₉ H ₁₂ O	1260	1257	3
Phenol, 2,3,5-trimethyl-	29,25	1,10	1,10	0,37	C ₉ H ₁₂ O	1271	1275	-4
2-Phenyl-4-penten-2-ol	29,42	1,10	1,10	0,49	C ₁₁ H ₁₄ O	1276	1273	3
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	29,75	1,10	1,10	1,14	C ₉ H ₁₂ O ₂	1284	1283	1
2,5-Diethylphenol	30,83	1,05	1,05	0,74	C ₁₀ H ₁₄ O	1314	1326	-12
2-Methoxy-4-vinylphenol [VINYL	31,00	1,25	1,25	2,77	C ₉ H ₁₀ O ₂	1319	1317	2

GUAIACOL]								
1H-Inden-5-ol, 2,3-dihydro-	32,00	1,25	1,25	0,98	C ₉ H ₁₀ O	1347	1335	12
Phenol, 2-methoxy-4-(2-propenyl)- [EUGENOL]	32,58	1,20	1,20	0,78	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1363	1359	4
Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	32,92	1,15	1,15	1,01	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	1372	1357	15
Phenol, 2-methoxy-6-(2-propenyl)-	34,42	1,25	1,25	1,01	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1415	1412	3
Phenol, 4-methoxy-2,3,6-trimethyl-	35,33	0,40	0,40	0,12	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	1442	1430	12
Phenol, 3-methoxy-2,4,6-trimethyl-	35,42	0,40	0,40	0,09	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	1445	1430	15
Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)- [ISO- EUGENOL]	35,83	1,30	1,30	2,09	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1457	1452	5
1-Naphthalenol	38,00	1,70	1,70	1,64	C ₁₀ H ₈ O	1524	1516	8
2-Naphthalenol	38,33	1,75	1,75	0,63	C ₁₀ H ₈ O	1534	1525	9
phenols				34,34				
1,6-Anhydro-D-glucopyranose (levoglucosan)	37,00	2,10	2,10	0,31	C ₆ H ₁₀ O ₅	1493	1491	1
sugar derivatives				0,31				

2tR (s)(*) = adjusted retention time considering the wrap-around effect = 2tR (s) - 4 sec (MP)

Tabela A2: Identificação dos compostos presentes na **Fração Básica** do bio-óleo da torta residual da semente de tabaco energético, obtido pela extração ácido-base, analisada por GC×GC/qMS.

Compound Name	1tR (min)	2tR (s)(*)	2tR (s)	volume %	formula	LPTRI		
						exp.	web	(exp- web)
Benzoic acid, 3-methyl-	30,92	1,45	1,45	0,59	C ₈ H ₈ O ₂	1317	1325	-8
acids				0,59				
Benzoic acid, 4-ethoxy-, ethyl ester	38,25	1,05	1,05	0,89	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	1533	1537	-4
Cyclopentaneundecanoic acid, methyl ester	49,58	0,75	0,75	0,46	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	1926	1921	5
Z,Z-11,13-Hexadecadien-1-ol acetate	52,58	1,25	1,25	0,79	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	2045	2060	-15
2-Ethylhexyl trans-4-methoxycinnamate	59,17	1,50	1,50	0,76	C ₁₈ H ₂₆ O ₃	2331	2339	-8
esters				2,90				
1-Hexadecanol	48,42	0,75	0,75	0,43	C ₁₆ H ₃₄ O	1881	1882	-1
1-Octadecanol	53,58	0,85	0,85	0,41	C ₁₇ H ₃₆ O	2086	2081	5
1-Docosanol	62,75	2,75	2,75	3,92	C ₂₂ H ₄₆ O	2504	2501	3
alcohols				4,76				
Octadecane, 1-(ethenyloxy)-	53,75	0,70	0,70	0,23	C ₂₀ H ₄₀ O	2093	2075	18
ethers				0,23				
Ergotaman-3',6',18-trione, 9,10-dihydro-12'- hydroxy-2'-methyl-5'-(phenylmethyl)-, (5'±,10'±)-	59,92	3,15	3,15	3,81	C ₃₃ H ₃₇ N ₅ O ₅	2365	2366	-1
1-Methyl-4-isopropyl-1-cyclohexen-3-one	28,50	1,05	1,05	0,59	C ₁₀ H ₁₆ O	1252	1252	0

ketones		4,41						
Hexadecane	40,33	1,45	5,45	0,86	C ₁₆ H ₃₄	1597	1600	-3
4-Methylheptadecane	45,00	0,45	0,45	0,18	C ₁₄ H ₃₀	1756	1759	-3
Nonadecane	48,92	0,55	0,55	0,30	C ₁₉ H ₄₀	1900	1900	0
Nonadecane	48,92	0,55	0,55	0,30	C ₁₉ H ₄₀	1900	1900	0
Eicosane	51,50	0,60	0,60	0,62	C ₂₀ H ₄₂	2000	2000	0
Heneicosane	53,92	0,65	0,65	0,45	C ₂₁ H ₄₄	2100	2100	0
Tricosane	58,42	0,80	0,80	1,79	C ₂₃ H ₅₈	2296	2300	-4
Tetradecane	60,58	0,80	0,80	1,49	C ₂₄ H ₆₀	2396	2400	-4
n-Pentacosane	62,67	0,90	0,90	4,16	C ₂₅ H ₅₂	2500	2500	0
1-Methylpentacosane	64,58	3,35	3,35	0,76	C ₂₆ H ₅₄	2588	2572	16
Hexacosane	64,83	1,10	1,10	1,28	C ₂₆ H ₅₄	2600	2600	0
Limonene	19,58	1,90	1,90	2,69	C ₁₀ H ₁₆	1030	1028	2
1-Heptadecene	43,08	1,50	5,50	0,25	C ₁₇ H ₃₄	1689	1690	-1
1-Octadecene	46,00	0,55	0,55	0,24	C ₁₈ H ₃₆	1791	1795	-4
1-Nonadecene	48,75	0,60	0,60	0,19	C ₁₉ H ₃₈	1894	1892	2
hydrocarbons		15,57						
N-Isopentylformamide	23,17	0,95	0,95	2,62	C ₆ H ₁₃ NO	1117	1112	5
Picolinamide	28,92	1,55	1,55	1,44	C ₆ H ₆ N ₂ O	1263	1268	-5
Phenylpropanamide	38,00	1,80	1,80	1,42	C ₉ H ₁₁ NO	1526	1528	-3
1-Cyclopropanecarboxamide, 2-phenyl-N-pentyl-	56,17	2,60	2,60	0,73	C ₁₅ H ₂₁ NO	2196	2196	0
1,3-Benzenediamine, N,N,N',N'-tetramethyl-	37,42	1,30	1,30	1,68	C ₁₀ H ₁₆ N ₂	1508	1504	4
12-Dimethylamino-10-oxododecanoic acid	50,42	2,70	2,70	2,40	C ₁₄ H ₂₇ NO ₃	1958	1954	4
1H-Imidazole, 5-methyl-1-pentyl	33,08	1,10	1,10	4,42	C ₉ H ₁₆ N ₂	1379	1380	-1
1H-Indazole, 5,7-dimethyl-	37,50	1,45	1,45	2,55	C ₉ H ₁₀ N ₂	1510	1522	-12
2,5,6-Trimethylbenzimidazole	40,25	1,75	1,75	1,41	C ₁₀ H ₁₂ N ₂	1595	1588	7
Indole	30,33	1,45	1,45	3,34	C ₈ H ₇ N	1300	1295	5
1H-Indole, 3-methyl-	33,75	1,45	1,45	3,83	C ₉ H ₉ N	1398	1395	3
4-Methoxymethyl-2-methyl-1H-indole	43,33	1,70	1,70	1,54	C ₁₁ H ₁₄ N ₂	1697	1695	2
Acetic acid, 4-(1H-indol-4-yl)-2-methyl-but-2-enyl ester	52,25	2,60	2,60	1,08	C ₁₅ H ₁₇ NO ₂	2031	2036	-5
(5-Methyl-2H-[1,2,4]triazol-3-yl)acetonitrile	33,33	2,20	2,20	0,65	C ₅ H ₆ N ₄	1386	1368	18
Bicyclo[6.1.0]nonane-9,9-dicarbonitrile, 1-(1-cyclopenten-3-on-1-yl)-	48,75	1,80	1,80	1,18	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O	1894	1892	2
N-Pentylpyrazine	28,08	1,40	1,40	0,39	C ₉ H ₁₄ N ₂	1241	1234	7
4-Methylpyrrolo[1,2-a]pyrazine	31,25	1,45	1,45	1,07	C ₈ H ₈ N ₂	1326	1340	-14
Pyrazine, 2-methoxy-3-(1-methylpropyl)-	31,50	0,95	0,95	1,26	C ₉ H ₁₄ N ₂ O	1333	1338	-5
1H-Pyrazole, 4-ethyl-3,5-dimethyl-	26,92	1,10	1,10	1,39	C ₇ H ₁₂ N ₂	1211	1199	12
1H-Pyrazole, 4-ethyl-3,5-dimethyl-	27,17	1,05	1,05	0,64	C ₇ H ₁₂ N ₂	1217	1199	18
3,5-Dimethyl-4-allylpyrazole	30,25	1,10	1,10	1,28	C ₈ H ₁₂ N ₂	1298	1288	10

2-Pyridinamine, 5-methyl-	23,50	1,05	1,05	0,74	C ₆ H ₈ N ₂	1125	1118	7
1H-Pyrrolo[2,3-b]pyridine	29,58	1,60	1,60	1,44	C ₇ H ₆ N ₂	1280	1292	-12
1H-Pyrrolo[2,3-b]pyridine	30,08	1,45	1,45	1,77	C ₇ H ₆ N ₂	1293	1292	1
3-Pyridinamine, 2,6-dimethyl-	31,75	1,50	1,50	1,04	C ₇ H ₁₀ N ₂	1340	1348	-8
Quinoline, 1,2,3,4-tetrahydro-2-methyl-	34,67	1,65	1,65	0,84	C ₁₀ H ₁₃ N	1425	1406	19
Pyridine, 3-(3,4-dihydro-2H-pyrrol-5-yl)-	35,08	1,45	1,45	1,46	C ₉ H ₁₀ N ₂	1438	1427	11
Pyridine, 3-phenyl-	36,42	1,40	1,40	2,52	C ₁₁ H ₉ N	1478	1470	8
1-Isoquinolinamine	38,58	2,05	2,05	0,65	C ₉ H ₈ N ₂	1544	1530	14
Norharmame, N-methyl-	50,58	2,25	2,25	2,42	C ₁₁ H ₁₀ N ₂	1965	1973	-8
9H-Pyrido[3,4-b]indole	51,50	2,55	2,55	6,60	C ₁₁ H ₈ N ₂	2000	2009	-9
Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-	49,58	2,10	2,10	2,59	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O ₂	1926	1908	18
N-compounds				58,39				
Phenol, 2-methyl-	20,75	0,75	0,75	0,44	C ₇ H ₈ O	1058	1055	3
Phenol, 4-methyl-	21,58	0,75	0,75	1,42	C ₇ H ₈ O	1078	1074	4
Phenol, 2,5-dimethyl-	24,58	0,80	0,80	1,04	C ₈ H ₁₀ O	1152	1151	1
Phenol, 4-ethyl-	25,33	0,80	0,80	1,58	C ₈ H ₁₀ O	1171	1168	3
Phenol, 2-ethyl-6-methyl-	27,83	1,10	1,10	2,22	C ₉ H ₁₂ O	1235	1236	-1
Phenol, 2,3,6-trimethyl-	28,17	0,85	0,85	1,01	C ₉ H ₁₂ O	1243	1242	1
Phenol, 2-methyl-5-(1-methylethyl)-	30,92	0,85	0,85	0,37	C ₁₀ H ₁₄ O	1317	1311	6
2-Methoxy-4-vinylphenol	31,08	1,05	1,05	2,17	C ₁₀ H ₁₄ O	1321	1321	0
Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	35,83	1,10	1,10	2,92	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1460	1452	8
phenols				13,16				

2tR (s)(*) = adjusted retention time considering the wrap-around effect = 2tR (s) - 4 sec (MP)

Tabela A3: Identificação dos compostos presentes na **Fração 3** do bio-óleo da torta residual da semente de tabaco energético, obtida pela coluna de fracionamento com cloreto de ferro III e chromosorb W, analisada por GC×GC/qMS.

Compound Name	1tR (min)	2tR (s)(*)	2tR (s)*	volume %	formula	LPTRI		
						exp.	web	(exp-web)
Vanilacetic acid	42,25	1,90	1,90	2,48	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	1661	1659	2
acids				2,48				
Coniferol	42,92	2,00	2,00	0,35	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	1683	1663	20
1-Tetradecanol	43,17	0,90	0,90	0,19	C ₁₄ H ₃₀ O	1692	1686	6
1-Octadecanol	53,75	1,10	1,10	0,22	C ₁₈ H ₃₈ O	2093	2090	3
alcohols				0,76				
Ethyl isovalerate	12,25	0,60	0,60	0,25	C ₇ H ₁₄ O ₂	852	856	-4
Hexadecanoic acid, ethyl ester	51,33	1,15	1,15	0,49	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	1994	1994	0
esters				0,74				
Coumaran	27,50	1,35	1,35	0,81	C ₈ H ₈ O	1224	1224	0

	ethers			0,81				
β-Myrcene	18,00	0,70	0,70	1,90	C ₁₀ H ₁₆	992	992	0
Heptane, 3-methyl-	9,17	1,15	1,15	0,18	C ₈ H ₁₈	778	783	-5
2-Octene	10,08	1,30	1,30	0,44	C ₈ H ₁₆	800	814	-14
2,4-Dimethyl-1-heptene	11,33	1,40	1,40	0,42	C ₉ H ₁₈	829	842	-13
2-Methyl-octane	12,58	1,30	1,30	0,32	C ₉ H ₂₀	860	858	2
Heptane, 3-ethyl-	12,83	1,35	1,35	0,29	C ₉ H ₂₀	867	870	-3
Nonane, 2-methyl-	16,83	0,50	0,50	0,20	C ₁₃ H ₂₈	964	965	-1
Decane	18,33	0,55	0,55	0,27	C ₁₀ H ₂₂	1000	1000	0
Octadecane	46,25	0,90	0,90	0,19	C ₁₈ H ₃₈	1800	1800	0
1-Octadecene	46,00	0,95	0,95	0,17	C ₂₁ H ₄₂	1791	1793	-2
1-Nonadecene	48,75	1,00	1,00	0,22	C ₂₁ H ₄₂	1894	1892	2
Nonadecane	48,92	0,95	0,95	0,31	C ₁₉ H ₄₀	1900	1900	0
Eicosane	51,50	1,00	1,00	0,36	C ₂₀ H ₄₂	2000	2000	0
Heneicosane	53,92	1,05	1,05	0,43	C ₂₁ H ₄₄	2100	2100	0
Tricosane	58,50	1,15	1,15	0,73	C ₂₃ H ₅₉	2300	2300	0
Toluene	9,17	0,65	0,65	8,80	C ₇ H ₈	778	777	1
Ethylbenzene	12,58	0,75	0,75	1,69	C ₈ H ₁₀	860	860	0
m-Xylene	12,92	0,75	0,75	3,75	C ₈ H ₁₀	869	868	1
o-Xylene	13,92	0,85	0,85	2,98	C ₈ H ₁₀	894	894	0
Benzene, propyl-	16,42	0,80	0,80	0,69	C ₉ H ₁₂	954	955	-1
m-Ethyltoluene	16,83	0,85	0,85	2,19	C ₉ H ₁₂	964	965	-1
p-Ethyltoluene	17,08	0,85	0,85	1,18	C ₉ H ₁₂	970	970	0
o-Ethyltoluene	17,58	0,90	0,90	0,83	C ₉ H ₁₂	982	980	2
ψ-Cumene	18,17	0,90	0,90	2,20	C ₉ H ₁₂	996	996	0
Mesitylene	19,42	0,95	0,95	1,49	C ₉ H ₁₂	1025	1002	23
Indane	20,00	1,05	1,05	1,33	C ₉ H ₁₀	1039	1037	2
m-Propyltoluene	20,58	0,90	0,90	0,53	C ₁₀ H ₁₄	1053	1052	1
5-Ethyl-m-xylene	20,92	0,90	0,90	0,83	C ₁₀ H ₁₄	1061	1062	-1
m-Propyltoluene	21,33	0,90	0,90	0,21	C ₁₀ H ₁₄	1071	1058	13
2-Ethyl-p-xylene	21,75	0,90	0,90	0,89	C ₁₀ H ₁₄	1080	1087	-7
4-Ethyl-m-xylene	22,08	0,95	0,95	1,11	C ₁₀ H ₁₄	1088	1087	1
Durene	23,42	0,95	0,95	0,36	C ₁₀ H ₁₄	1121	1116	5
Isodurene	23,58	1,00	1,00	0,52	C ₁₀ H ₁₄	1125	1133	-8
5-Methylindane	24,42	1,10	1,10	0,73	C ₁₀ H ₁₂	1146	1147	-1
4-Methylindane	24,83	1,15	1,15	0,59	C ₁₀ H ₁₂	1156	1148	8
Naphthalene	26,33	1,40	1,40	1,37	C ₁₀ H ₈	1194	1193	1
α-Methylnaphthalene	30,58	1,45	1,45	0,55	C ₁₁ H ₁₀	1307	1307	0
Cyclohexane, 1,3-dimethyl-, trans-	9,42	1,30	1,30	0,22	C ₈ H ₁₆	784	785	-1
trans-1-Ethyl-3-Methylcyclopentane	9,83	1,30	1,30	0,29	C ₈ H ₁₆	794	795	-1
Cyclohexane, 1,4-dimethyl-, cis-	10,33	1,35	1,35	0,20	C ₈ H ₁₆	804	804	0

β -Pinene	17,33	0,70	0,70	0,19	C ₁₀ H ₁₆	976	976	0
Limonene	19,67	0,75	0,75	2,81	C ₁₀ H ₁₆	1031	1030	1
hydrocarbons					44,96			
γ -Undecalactone	40,50	1,30	1,30	0,58	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	1603	1590	13
3-Oxo- α -ionone	41,83	1,95	1,95	0,70	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	1647	1665	-18
Apocynin	37,17	1,85	1,85	0,80	C ₁₁ H ₁₈ O	1498	1480	18
ketones					2,08			
Formamide, N,N-diethyl-	15,67	1,35	1,35	1,18	C ₅ H ₁₅ NO	936	930	6
Picolinamide	28,92	1,95	1,95	0,96	C ₆ H ₆ N ₂ O	1262	1268	-6
Benzamide	31,92	2,10	2,10	0,30	C ₇ H ₇ NO	1344	1344	0
Benzeneacetamide	34,08	2,10	2,10	0,35	C ₈ H ₉ NO	1405	1412	-7
Phenylpropanamide	38,08	2,20	2,20	1,35	C ₉ H ₁₁ NO	1526	1528	-2
Pentanamide, N-(1-naphthyl)-	53,92	3,05	3,05	2,71	C ₁₅ H ₁₇ NO	2100	2119	-19
Benzenemethanol, 3-amino-	31,92	1,75	1,75	0,50	C ₇ H ₉ NO	1344	1348	-4
4,9-Decadien-2-amine, N-butyl-	39,08	2,15	2,15	5,27	C ₁₄ H ₂₇ N	1558	1545	13
1H-Purine-2,6-dione, 3,7-dihydro-1,3,7-trimethyl-	48,08	2,65	2,65	0,90	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	1869	1848	21
9H-1,2,4-Triazolo[4,3-b]1,2,4-triazepin-8-ol, 3-amino-6-methyl-	48,67	2,90	2,90	1,43	C ₆ H ₈ N ₆ O	1891	1881	10
3-Amino-2,3-dihydrobenzoic acid, N-dimethylaminomethylene-, butyl ester	50,50	3,10	3,10	1,82	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₂	1961	1947	14
β -Carboline	51,58	2,95	2,95	2,46	C ₁₁ H ₈ N ₂	2003	2009	-6
dl-Alanyl-1-phenylalanine	55,50	3,25	3,25	1,14	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₃	2168	2162	6
Pheniramine M (bis-nor), acetylated	56,17	3,65	3,65	0,19	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂	2196	2210	-14
Cyclo(leucylopropyl)	49,67	2,50	2,50	2,59	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O ₂	1929	1908	21
l-Leucyl-d-leucine	49,92	2,05	2,05	1,80	C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O ₃	1939	1957	-18
L-Valine, N-(4-methylbenzoyl)-, pentyl ester	58,83	3,10	3,10	1,46	C ₁₈ H ₂₇ NO ₃	2315	2306	9
Isobutylcarbamate, N-benzyl	41,67	1,40	1,40	0,31	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂	1642	1649	-7
3-(1H-Imidazol-4-yl)propan-1-ol	29,25	1,55	1,55	0,64	C ₆ H ₁₀ N ₂ O	1271	1279	-8
2,4-Imidazolidinedione, 5-methyl-5-(2-methylpropyl)-	30,17	2,00	2,00	1,66	C ₈ H ₁₄ N ₂ O ₂	1296	1295	1
2,4-Imidazolidinedione, 5-methyl-	31,58	2,20	2,20	0,42	C ₄ H ₆ N ₂ O ₂	1335	1330	5
3H-Indol-3-one, 1-acetyl-1,2-dihydro-	39,58	2,60	2,60	0,34	C ₁₀ H ₉ NO ₂	1574	1566	8
Mandelonitrile	36,75	2,10	2,10	1,07	C ₈ H ₇ NO	1485	1477	8
3-(4-Hydroxyphenyl)propionitrile	39,58	2,20	2,20	2,97	C ₉ H ₉ NO	1574	1569	5
2,3,4,5-Tetrahydro-1H,1'H-[2,2']bipyrrolyl-5-carbonitrile	42,92	2,85	2,85	0,49	C ₉ H ₁₁ N ₃	1683	1692	-9
(2-Hydroxy-benzylideneamino)-acetonitrile	43,17	2,20	2,20	0,61	C ₉ H ₈ N ₂ O	1692	1674	18
2-Hydrazino-6-methoxymethyl-4-methyl-nicotinonitrile	46,33	2,60	2,60	0,44	C ₉ H ₁₂ N ₄ O	1803	1809	-6
2-Piperidinone	26,08	1,95	1,95	0,30	C ₅ H ₉ NO	1188	1174	14

α -Pyridinamine	19,08	1,40	1,40	0,54	C ₅ H ₆ N ₂	1018	1002	16
3-Pyridinol, 6-methyl-, acetate	25,17	1,30	1,30	1,25	C ₈ H ₉ NO ₂	1165	1167	-2
2-Propionyl-1,4,5,6-tetrahydropyridine	28,50	1,50	1,50	0,88	C ₈ H ₁₃ NO	1251	1239	12
1,3-Dioxolo[4,5-h]isoquinoline, 6,7,8,9-tetrahydro-4-methoxy-9-methyl-, (S)-	47,58	2,50	2,50	2,50	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	1850	1850	0
N-compounds					40,83			
p-Vinylguaiacol	31,08	1,45	1,45	1,56	C ₁₅ H ₂₄ O	1521	1518	3
Tyrosol	35,08	1,80	1,80	1,71	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	1628	1615	13
Isoeugenol	35,83	1,50	1,50	0,42	C ₉ H ₁₀ O ₂	1321	1321	0
Butylated Hydroxytoluene	37,92	1,20	1,20	3,18	C ₈ H ₁₀ O ₂	1435	1432	3
Methoxyeugenol	41,25	1,45	1,45	0,46	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1457	1459	-2
phenols					7,33			

2tR (s)(*) = adjusted retention time considering the wrap-around effect = 2tR (s) - 4 sec (MP)

