



MOZARTE SANTOS SANTANA

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE
ZIRCÔNIA E FERRO NA DECOMPOSIÇÃO DE
DEFEITO PVA DE CAFÉ EM CONDIÇÕES
HIDROTÉRMICAS**

LAVRAS - MG

2016

MOZARTE SANTOS SANTANA

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE ZIRCÔNIA E FERRO
NA DECOMPOSIÇÃO DE DEFEITO PVA DE CAFÉ EM CONDIÇÕES
HIDROTÉRMICAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química ambiental, para a obtenção do Título de Mestre.

Prof. Dr. Mário César Guerreiro

Orientador

LAVRAS – MG

2016

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Santana, Mozarte Santos.

Avaliação de catalisadores à base de zircônia e ferro na
decomposição de defeito PVA de café em condições hidrotérmicas /
Mozarte Santos Santana. – Lavras : UFLA, 2016.

69 p. : il.

Dissertação(mestrado acadêmico)–Universidade Federal de
Lavras, 2015.

Orientador: Mário César Guerreiro.

Bibliografia.

1. Resíduos agrícolas. 2. Água subcrítica. 3. Catálise
heterogênea. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

MOZARTE SANTOS SANTANA

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE ZIRCÔNIA E FERRO
NA DECOMPOSIÇÃO DE DEFEITO PVA DE CAFÉ EM CONDIÇÕES
HIDROTÉRMICAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química ambiental, para a obtenção do Título de Mestre.

APROVADA em 24 de fevereiro de 2015.

Profa. Dra. Maria Lúcia Bianchi UFLA

Prof. Dr. Marcio Pozzobon Pedroso UFLA

Prof. Dr. Mário César Guerreiro
Orientador

LAVRAS – MG

2016

A meus pais, *Mara Andria* e *Osvaldino Borges*, e a meu irmão, *Lucas*, que sempre me apoiaram nos momentos mais importantes da minha vida, aos quais tanto amo.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À minha família: Pai, Mãe e Irmãos, por sempre me apoiarem nos momentos em que mais precisei. Pelo amor e carinho oferecidos de maneira incondicional. Obrigado por tudo.

Ao professor, Mário César Guerreiro, pela amizade, orientação, confiança e também pela oportunidade de trabalhar no grupo, muito grato!

Aos meus amigos e colegas do mestrado: Grasi, Mohana, Janaína, Dri, Will, Natália, Tatu, Gian, Carlos, Kassiana, Aline Kxumba, Aline Marques, Rick Pinga, Furmiga, Elton, Jonas, Marco. Foi muito bom poder trabalhar com vocês e melhor ainda de tê-los como amigos.

Aos meus amigos e colegas de casa: Iberê, Fernando, Thales, Luís, Fabio, Felipe, Matheus, Pablo. A companhia de vocês foi muito importante durante essa fase da minha vida.

A todos os professores que, de alguma forma, contribuíram para minha formação. Aos técnicos do laboratório: Lidiany, Priscila e Joalis, por todo apoio oferecido durante minha pesquisa.

À Universidade federal de Lavras e ao Departamento de Química, pela oportunidade de realizar o mestrado por meio do Programa de pós-graduação em Agroquímica.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida. E ao CNPq e Fapemig pelo apoio financeiro.

RESUMO

O café é uma das principais commodities agrícolas do mundo junto com a cana-de-açúcar, trigo, carne bovina e algodão. Vários resíduos e subprodutos do café são gerados durante todo seu processo de produção e beneficiamento. No processo de colheita, a presença de grãos pretos, verdes e ardidos ou defeito PVA, além de significar uma perda no quesito produtividade, ainda pode ser uma agravante na qualidade do produto. Esses fatores o transformam em um resíduo de grande importância. Uma maneira de aproveitar esse resíduo em sua totalidade, seria estudando sua transformação por meio de decomposição ou conversão. Nesse contexto, o processo de conversão hidrotérmico apresenta grandes vantagens, como: secagem ou tratamento de separação são desnecessários; a água que não apresenta nenhuma toxicidade é muito disponível, é utilizada como solvente e apresenta propriedades químicas singulares e funciona como catalisador com propriedades redox numa condição subcrítica. As características termoquímicas da água que a caracterizam como hidrotérmica (subcrítica) podem ser entendidas como qualquer temperatura acima de 100°C onde se tenha pressão suficiente para que ela permaneça no estado líquido. Em um processo hidrotérmico os catalisadores podem diminuir a necessidade energética do processo e direcionar meios reacionais para obter produtos de interesse. A partir da necessidade do aproveitamento do defeito PVA e do entendimento do potencial reacional da água em condições subcríticas com a presença catalisadores, este trabalho teve a finalidade de avaliar materiais catalíticos em condições subcríticas da água na decomposição do defeito PVA. Quatro catalisadores à base de ferro e zircônia foram preparados e colocados separadamente dentro de um reator de alta pressão com 10 g de defeito PVA sob temperaturas de 150°C, 200°C e 250°C e pressões iniciais de 1 bar, 30 bar e 60 bar. A partir dos resultados da concentração de trigonelina e cafeína obtidos por cromatografia líquida de alta eficiência HPLC e da variação de temperatura e pressão ao longo da reação, ao final de cada tratamento foi constatado que nenhum catalisador aumentou a pressão do sistema. Os materiais testados mostraram comportamentos diferentes em cada reação, de acordo com os resultados obtidos por HPLC. Os catalisadores de goethita e goethita/boro se mostraram mais influentes na concentração de trigonelina e cafeína em meios hidrotérmicos.

Palavras-chave: Resíduos agrícolas. Água subcrítica. Catálise heterogênea.

ABSTRACT

Coffee is one of the main agricultural commodities in the world, along with sugarcane, wheat, beef and cotton. Many coffee residues and byproducts are generated during production and processing. During harvest, the presence of black, green and sour grain, or PVA defect, in addition to implying productivity loss, can aggravate product quality. These factors can contribute to the importance of the residue. One way to completely use this residue would be to study its transformation by decomposition or conversion. In this context, the process of hydrothermal conversion presents great advantages, such as drying or separation treatment being unnecessary; the availability of water with no toxicity, used as solvent and presents singular chemical properties, used as a catalyst with redox properties in a subcritical condition. The thermo-chemical characteristics of the water, with characterize it as hydrothermal (subcritical), are understood as any temperature above 100°C, with which we have enough pressure to maintain it in a liquid state. In a hydrothermal process, the catalysts can decrease the energetic need of the process and direct reactional means to obtain the interest products. With the need of taking advantage of the PVA defect, and of understanding the reactional potential of the water under subcritical conditions with the presence of catalysts, this work aimed at evaluating catalyst materials under subcritical water conditions in the decomposition of the PVA defect. We prepared four iron and zircon based catalysts, placed separately in a high-pressure reactor with 10 g of PVA defect, under the temperatures of 150°C, 200°C and 250°C, and initial pressures of 1 bar, 30 bar and 60 bar. With the results of the concentration of trigonelina and caffeine, obtained by high performance liquid chromatography – HPLC, and temperature and pressure variation along the reaction at the end of each treatment, we verified that none of the catalysts increased the pressure of the system. The tested materials showed distinct behaviors for each reaction, according to the results obtain with the HPLC. The goethite and goethite/boron catalysts were more influential over the concentration of trigonelina and caffeine in hydrothermal mediums.

Keywords: Agricultural residue. Subcritical water. Heterogeneous catalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Meios de decomposição de resíduos vegetais e orgânicos.....	22
Figura 2 - Diagrama de fase da água.....	23
Figura 3 - Mecanismo proposto para liquefação hidrotérmica de lignina.	24
Figura 4 - Esquema do reator.	32
Figura 5 - Tubos de vidro usados para armazenagem do conteúdo.	34
Figura 6 - Estrutura molecular das substancias: cafeína (a) e trigonelina (b).....	35
Figura 7 - Curva de calibração para quantificação de cafeína.....	36
Figura 8 - Curva de calibração para quantificação de trigonelina.....	37
Figura 9 - Diagrama de fase da água e suas condições hidrotérmicas.....	39
Figura 10 - Variação de temperatura e pressão na ausência de catalisador (T1=150°C; T2=200°C; T3=250°C; P1=1 bar; P2=30 bar e P3=60 bar).....	40
Figura 11 - Variação de temperatura e pressão com catalisador goethita (T1=150°C; T2=200°C; T3=250°C; P1=1 bar; P2=30 bar e P3=60 bar).....	41
Figura 12 - Variação de temperatura e pressão com o catalisador goethita/boro (T1=150°C; T2=200°C; T3=250°C; P1=1 bar; P2=30 bar e P3=60 bar).....	42
Figura 13 - Variação de temperatura e pressão com catalisador zircônia (T1=150°C; T2=200°C; T3=250°C; P1=1 bar; P2=30 bar e P3=60 bar).....	43
Figura 14 - Variação de temperatura e pressão com catalisador zircônia/ferro (T1=150°C; T2=200°C; T3=250°C; P1=1 bar; P2=30 bar e P3=60 bar).....	44

Figura 15 - Concentração de trigonelina em função dos tratamentos hidrotérmicos determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). (T1=150°C; T2=200°C; T3=250°C; P1=1 bar; P2=30 bar e P3=60 bar).	46
Figura 16 - Concentração de cafeína em função dos tratamentos hidrotérmicos determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). (T1=150°C; T2=200°C; T3=250°C; P1=1 bar; P2=30 bar e P3=60 bar).	47
Figura 17 - Comportamento da substância não identificada A em função de pressão, temperatura e catalisadores.....	49
Figura 18 - Comportamento da substância não identificada B em função de pressão, temperatura e catalisadores.....	51
Figura 19 - Comportamento da substância não identificada C em função de pressão, temperatura e catalisadores.....	52
Figura 20 - Comportamento da substância não identificada D em função de pressão, temperatura e catalisadores.....	54
Figura 21 - Comportamento da substância não identificada E em função de pressão, temperatura e catalisadores.....	56
Figura 22 - Comportamento da substância não identificada F em função de pressão, temperatura e catalisadores.....	57
Figura 23 - Comportamento da substância não identificada G em função de pressão, temperatura e catalisadores.....	59
Figura 24 - Comportamento da substância não identificada H em função de pressão, temperatura e catalisadores.....	60
Figura 25 - Comportamento da substância não identificada I em função de pressão, temperatura e catalisadores.....	62
Figura 26 - Comportamento da substância não identificada J em função de pressão, temperatura e catalisadores.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Identificação dos catalisadores utilizados.....	29
Tabela 2 - Identificação dos tratamentos hidrotérmicos.	33
Tabela 3 - Correlação entre concentração (mg.L^{-1}) e área de pico (mAU.mim).	36
Tabela 4 - Tempo de retenção e frequência de compostos não identificados.	48

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	Objetivo Geral.....	17
2.2	Objetivos específicos.....	17
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	19
3.1	Resíduo de café.....	19
3.2	Defeito PVA do café.....	20
3.3	Trigonelina e Cafeína.....	21
3.4	Processo hidrotérmico.....	22
3.5	Catálise heterogênea.....	25
3.5.1	Óxidos de Zircônia.....	26
3.5.2	Óxidos de ferro.....	26
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1	Resíduo lignocelulósico.....	29
4.2	Preparação dos catalisadores.....	29
4.2.1	Síntese da Zircônia.....	29
4.2.2	Síntese da Zircônia/Ferro.....	30
4.2.3	Síntese da Goethita.....	30
4.2.4	Síntese da Goethita/Boro.....	31
4.3	Configurações do Reator.....	31
4.4	Tratamento hidrotérmico.....	32
4.5	Cromatografia líquida de alta eficiência.....	34
4.5.1	Preparo da amostra.....	34
4.5.2	Curva analítica.....	35
4.5.3	Compostos não identificados.....	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
5.1	Características hidrotérmicas.....	39
5.2	Concentração de trigonelina.....	45
5.3	Concentração de cafeína.....	46
5.4	Compostos não identificados.....	48
6	CONCLUSÕES.....	65
	REFERÊNCIAS.....	67

1 INTRODUÇÃO

Atrás do petróleo, o café é o segundo produto em valor no mercado mundial. É um dos principais mercados mundiais de produtos agrícolas junto com a cana-de-açúcar, trigo, carne bovina e algodão. Com uma fatia de 4% do mercado mundial de produtos alimentícios, representa aproximadamente 10 bilhões de dólares por ano, sendo a primeira bebida não alcoólica de países desenvolvidos. Estimativas indicam que o nosso país pode gerar uma quantidade de resíduos de café superior a quantidade do grão produzido viável para consumo, considerando todas as perdas desde a colheita até o beneficiamento. Atualmente, esses rejeitos não possuem utilidade, em razão da alta concentração de produtos tóxicos presentes como: taninos, cafeína e polifenóis. Contudo, essa matéria-prima é muito rica em diferentes compostos (proteínas, gorduras, carboidratos, pectina, lignina) para a utilização como substrato em diferentes bioprocessos (PANDEY, 2000).

Vários resíduos e subprodutos do café são gerados durante todo seu processo de produção e beneficiamento. O defeito PVA, no qual se refere a grãos pretos, verdes e ardidos, são originários de uma colheita ineficiente. Esses defeitos, decorrentes de suas características prejudiciais (aspecto, cor, torrefação e qualidade do produto) o transformam em um resíduo lignocelulósico com muita importância ambiental, pois além de ser potencialmente perigoso ao ambiente, em razão da presença de compostos fenólicos, ainda é produzido em alta disponibilidade e pouco aproveitado.

Os grãos pretos, verdes e ardidos do café, assim como qualquer outra biomassa vegetal é gerada, primariamente, a partir de dióxido de carbono e água, usando a luz solar como fonte de energia, e produção de O₂, como um subproduto. Como explica Corma Canos, Iborra e Veltly (2007), os produtos primários formados são açúcares C6 e C5 que geram celulose (por polimerização de glicose) e hemiceluloses (um polímero de glicose, xilose,

pentose e hexoses). E um terceiro componente, lignina, que é um polímero altamente reticulado construído de fenóis substituídos e, em conjunto com a celulose e hemiceluloses, constitui um tecido de sustentação. Além desses componentes, as plantas também são capazes de elaborar produtos de armazenagem de energia, tais como lipídios, açúcares e amidos, bem como outros produtos relativamente ricos em hidrogênio e carbono (terpenos) que são encontrados em óleos essenciais constituintes de resinas, esteroides e borracha.

Uma maneira de aproveitar a biomassa do defeito PVA em sua totalidade, seria estudando sua transformação por meio de decomposição ou conversão, na qual pode ocorrer a partir de vias bioquímicas ou termoquímicas. No geral, resíduos de biomassa agrícola, têm alta umidade e alguns processos como a pirólise requer etapas de pré-tratamento de matérias-primas, tais como a redução da umidade e redução de tamanho. Em uma via bioquímica, o alto custo e baixa eficiência enzimática seriam entraves imediatos. Em um processo hidrotérmico, pode ser usado para matérias-primas contendo umidade elevada, sem qualquer pré-tratamento, como secagem. Ainda contaria com características químicas favoráveis da água à decomposição, nenhuma toxicidade, solvente altamente disponível e barato.

Uma reação hidrotérmica em condição subcrítica, se caracteriza por condicionar a água em uma faixa específica de temperatura e pressão que a torna líquida mesmo acima de 100 °C. De acordo com Yokoyama et al. (1984), quando se utiliza a água em condição subcrítica como meio de reação e os líquidos obtidos por esse processo não são miscíveis nessa e contêm uma gama de produtos químicos, incluindo a vanilina, fenóis, aldeídos, e ácidos orgânicos, etc.

O processamento hidrotérmico, é também conhecido como "Hydrothermal Upgrading/ Melhoria Hidrotérmica (HTU)", é uma tecnologia de conversão de biomassa introduzida pela Shell Oil Company na década de

1980. Nesse método, as propriedades físico-químicas da água são alteradas ocorrendo a degradação térmica da biomassa (BRUNNER, 2009).

Catalisadores são importantes agentes químicos para promover o aumento da eficiência e direcionar os caminhos de uma reação. Como relatado por Toor, Rosendahl e Rudolf (2011), nos processos de decomposição hidrotermais, são usados para melhorar a eficiência de gaseificação, suprimir a formação de carvão, alcatrão, etc. Catalisadores homogêneos em forma de sais alcalinos têm sido frequentemente utilizados, enquanto catalisadores heterogêneos, tais como catalisadores contendo Ni são pouco utilizados em algum processo de decomposição hidrotérmica. Por outro lado, os catalisadores heterogêneos são amplamente utilizados em baixa temperatura da água de gaseificação da biomassa.

Portanto, pensando numa abordagem específica para a decomposição do defeito PVA do café a partir de um processo hidrotérmico, será analisada a quantidade de moléculas comuns em sua constituição e de difícil degradação como a trigonelina e cafeína, como indicativos da eficiência do processo hidrotérmico.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar catalisadores com propriedade oxidantes, em variáveis como pressão e temperatura em tratamento hidrotérmico de biomassa lignocelulósicas (defeito PVA do café) e estabelecer uma relação entre os possíveis compostos formados com as condições hidrotérmicas e catalíticas.

2.2 Objetivos específicos

A fim de cumprir esses requisitos experimentais, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos: (I) preparar os catalisadores de óxidos de ferro na fase goethita e catalisadores de óxido de zircônia;(II) aplicar um tratamento hidrotérmico com a finalidade de tirar vantagem das propriedades térmicas e físico-químicas únicas da água em condições subcríticas; (III) avaliar o efeito dos catalisadores na propriedade termofísica da condição reacional (alteração de pressão e temperatura); (IV) utilizar de uma abordagem analítica, como a cromatografia, para analisar a quantidade de subprodutos - cafeína e trigonelina - como indicativo de decomposição do defeito PVA; (V) analisar perfis de áreas de pico de compostos desconhecidos resultantes detectados por HPLC.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Resíduo de café

Mais de 2,3 bilhões de xícaras de café são consumidas no mundo, todos os dias. 20 milhões de usos, anualmente 6 milhões de toneladas são produzidas em mais de 70 países tropicais. Destes, mais de 90% da produção de café ocorre em países em desenvolvimento. Mas o maior consumo ocorre em países industrializados. No Brasil, o maior produtor de café do mundo, mais de cinco milhões de pessoas estão envolvidas no cultivo e colheita de plantas de café. Os principais importadores de café no mundo são os Estados Unidos (18 milhões de sacas de 60 Kg) seguidos pela Alemanha, França e Japão (BEELAERTS, 2011).

O café solúvel representa consumo de 85% na Inglaterra, 50% Japão, 35% Canadá, 26% Espanha, 13 % França e 10% Alemanha. Para o café descafeinado, representa 10 % do mercado mundial (4% do café torrado consumido na França). Os maiores consumidores são alemães e suíços (PANDEY, 2000). O café, sendo uma das mais importantes commodities agrícolas e a segunda bebida mais consumidas no mundo, conseqüentemente vários resíduos serão gerados.

O café “cereja”, que pode sofrer dois tipos de tratamento, um por via seca e outro por via úmida, durante seu processamento gera uma alta quantidade de rejeitos, tais como a polpa e a casca de café respectivamente. Como 80 % do café produzido no Brasil é proveniente do método de via seca, estima-se que nosso país produza, todos os anos, aproximadamente, 30 milhões de sacas de casca, muito próximo da produção do grão de café. Esse subproduto, atualmente, não possui utilização, em razão de sua importante concentração de componentes tóxicos. Apesar dos produtos tóxicos, essa matéria-prima é muito rica em diferentes biomoléculas para a utilização subsequente (PANDEY, 2000).

Os grãos defeituosos, além de significar uma perda no quesito produtividade, ainda pode ser uma agravante na qualidade do produto. Esses defeitos comprometem a cor, o aspecto e a qualidade da bebida, alterando, principalmente, seu aroma e sabor. Os defeitos que merecem mais atenção são os defeitos de grão preto, verde e ardido, pois são os que mais influenciam na qualidade do produto.

Além do resíduo gerado no processo de produção agrícola e beneficiamento, outros resíduos de café darão origem a partir da produção de café solúvel ou instantâneo durante o processo de extração. Esse resíduo pesa cerca de 50% da massa total do que sobra da alimentação de café, o que representa um biorrecurso significativo, a partir dos produtos derivados. Em 2011, em Taiwan, por exemplo, a quantidade estimada de resíduos de café despejado foi de, aproximadamente, 10 mil toneladas com base em cerca de 20 mil toneladas de café importado. Por causa dos seus elevados teores orgânicos, tais como carboidratos, proteínas, fibras, cafeína, polifenóis, taninos e as pectinas, esse biorrecurso era, tradicionalmente, aplicado como ração para animais, condicionador de solo e fertilizante orgânico (TSAI; LIU, 2013).

Em razão da importância dos diferentes compostos presentes nos resíduos do café, a obtenção de vários compostos com potencial de interesse industrial dos resíduos surge como uma importante fonte alternativa de renda pela agregação de valor desse resíduo agroindustrial.

3.2 Defeito PVA do café

A presença de grãos pretos, verdes e ardidos, também conhecida como defeito PVA, é uma alteração provocada por fatores internos, como alterações fisiológicos e bioquímicas ou doenças, assim como fatores externos, como condição ambiental, colheita fora de época ou manejo inadequado da cultura. Na maioria das vezes, esses defeitos surgem no período de colheita e pós- colheita.

Os grãos verdes são defeitos provocados por uma colheita prematura, onde os frutos colhidos não são, suficientemente, maduros ou por não amadurecerem, em decorrência das limitações fisiológicas. Os grãos ardidos são gerados a partir de uma fermentação interna de sólidos e água presentes no fruto, mesmo após a maturação, em razão de fatores internos, alterações climáticas, como umidade elevada ou, ainda, por uma colheita atrasada. Os grãos pretos podem surgir a partir dos mesmos motivos dos grãos ardidos, porém estão num estágio maior de fermentação interna, pelo fato dos frutos terem direto contato com o chão ou serem agravados por microrganismos.

3.3 Trigonelina e Cafeína

São os principais alcaloides presentes nos grãos do café. Por suas características farmacológicas e cosméticas têm muito interesse industrial. Como descrito por Maria, Moreira e Trugo (1999), a trigonelina é uma N-metil betaína, com grande importância para o aroma e sabor do café. E, ainda, contribui para o aroma, por meio da formação de compostos de degradação durante o processo de torra, nos quais estão as piridinas e o N-metilpirrol.

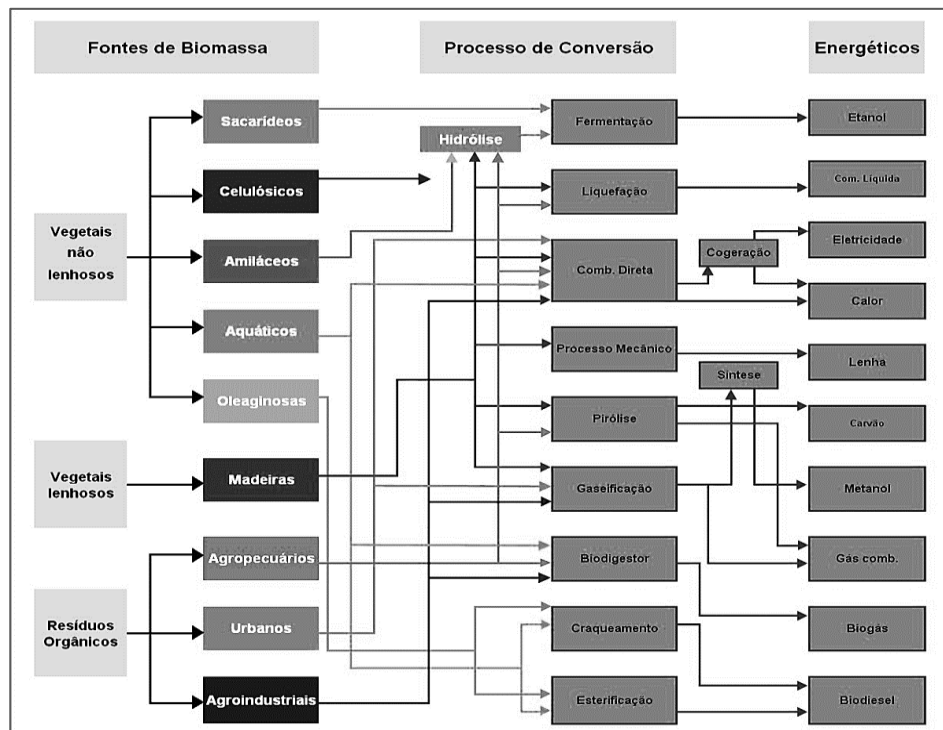
A cafeína é um alcaloide farmacologicamente ativo, pertencente ao grupo das xantinas e suas fontes principais alimentares são café, mate e guaraná. Ela é inodora e possui sabor amargo bastante característico, contribuindo com uma pouco de amargor importante para o sabor e aroma da bebida do café (MONTEIRO; TRUGO, 2005).

São moléculas que apresentam grande resistência a degradação quando expostas a temperaturas elevadas. No trabalho de Stadler et al. (2002), a trigonelina se mostrou termicamente estável em temperaturas acima até 200 °C. Schnitzler et al. (2004) mostrou que a cafeína apresentou indícios de degradação em meio térmico com temperaturas superiores 300 °C, em pressão atmosférica.

3.4 Processo hidrotérmico

O resíduo lignocelulósico é considerada, hoje em dia, como um recurso renovável interessante que pode ser, potencialmente, usada para fornecer biocombustíveis de segunda geração ou para a produção de produtos químicos. Como mostrado na figura 1, a transformação da biomassa lignocelulósica pode ser efetuada por diferentes maneiras termoquímicas (BARBIER et al., 2012).

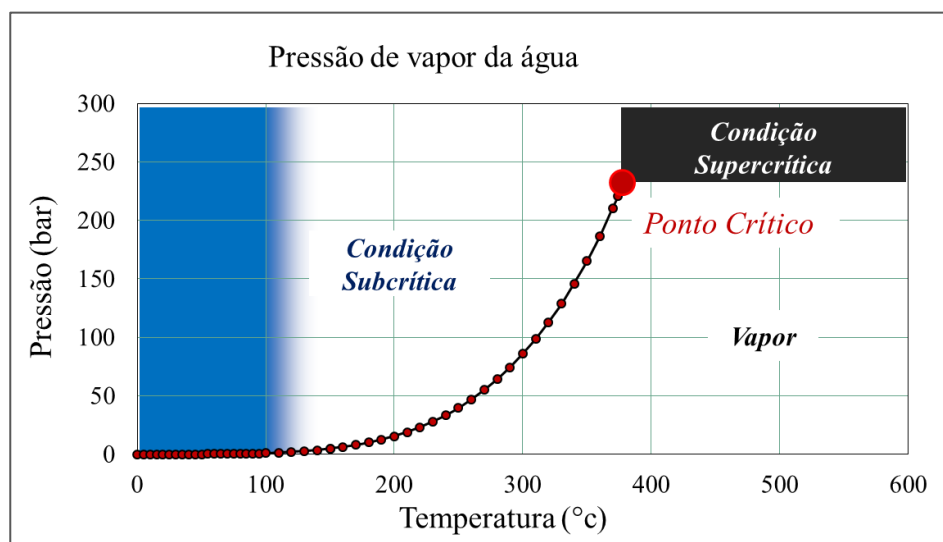
Figura 1 - Meios de decomposição de resíduos vegetais e orgânicos.



Descrito por Bobleter (1994), tecnologias hidrotérmicas, muito atrativas para o uso na decomposição de biomassa lignocelulósica, são, genericamente, definidas como transformações químicas e físicas, em alta temperatura, em meio líquido de alta pressão ou de água supercrítica.

Numa condição hidrotermal ou subcrítica, como mostrado na figura 2, a água é um importante reagente e catalisador e, assim, a biomassa pode ser convertida diretamente, sem a necessidade de secagem que consome energia, tal como no caso da pirólise (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999).

Figura 2 - Diagrama de fase da água.



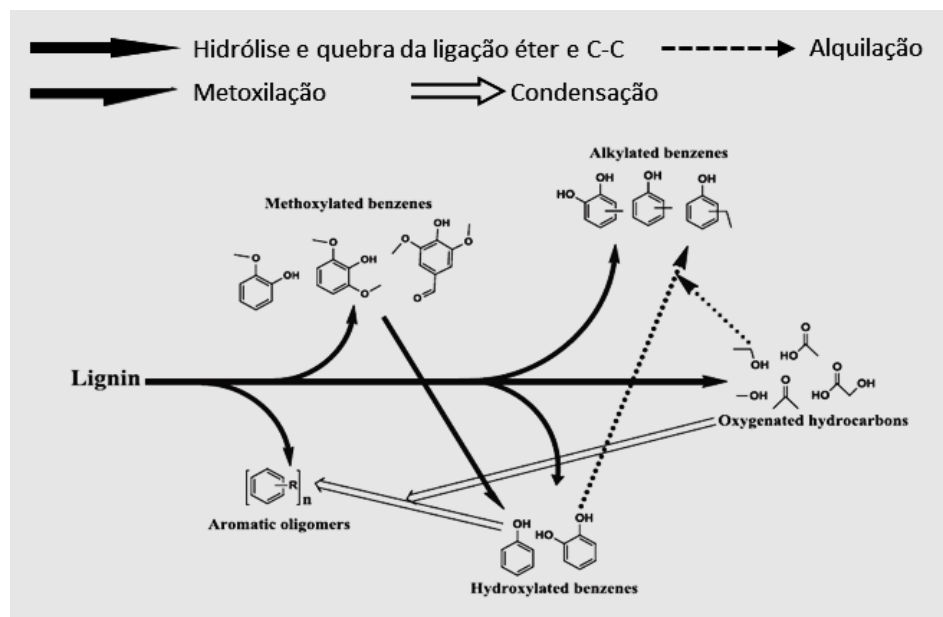
De acordo com López et al. (2016), as temperaturas de reação estão acima 100°C; portanto, os processos hidrotérmicos exigem uma pressão acima da pressão de vapor de água na temperatura correspondente para manter a água na sua fase líquida. À medida que a temperatura é aumentada acima do ponto crítico da água, o processo de gaseificação se torna dominante.

A liquefação hidrotérmica tem potencial para criar óleo com baixa concentração de oxigênio, melhor do que a pirólise rápida e outros métodos termoquímicos, parte do oxigênio existe em pequenos compostos orgânicos hidrolisados. Durante o processo hidrotermal, o teor de oxigênio dos materiais

orgânicos é reduzido em, aproximadamente, 40% entre 10 e 15% (HE et al., 2008).

Como mostrado na Figura 3, na liquefação hidrotérmica de lignina para a produção de compostos fenólicos, ocorrem a hidrólise e quebra da ligação éter e a cadeia alifática C-C, reações de metoxilação, alquilação e condensação, e essas principais reações parecem acontecer em concorrência. Os anéis aromáticos, geralmente não são afetados por reações hidrotérmicas, e os compostos do tipo bifenil foram altamente estáveis, durante o tratamento em água supercrítica (KANG et al., 2013).

Figura 3 - Mecanismo proposto para liquefação hidrotérmica de lignina.



Fonte: (Adaptado de KANG et al., 2013).

O tratamento hidrotérmico também poder ter utilidade na obtenção de outras moléculas de interesse, como açúcares redutores, que servem como composto primário para produção de bioetanol. De acordo com Lachos-Perez et

al. (2016), ao avaliar a hidrólise do bagaço da cana de açúcar em meio hidrotérmico, concluiu que, além do meio subcrítico da água oferecer as condições necessárias para a obtenção desses açúcares, onde a pressão foi determinante para a produção de açúcares redutores, a partir do bagaço de cana. Esses resultados estão de acordo com os apresentados por Mohan, Banerjee e Goud (2015), onde avaliou-se a obtenção de açúcares redutores totais, a partir do bambu em meio hidrotérmico.

3.5 Catálise heterogênea

O processo químico que aumenta a velocidade de uma reação é chamado de catálise e o catalisador é, ao mesmo tempo, um reagente e um produto da reação, isto é, o catalisador é restaurado, após cada ação catalítica. Além disso, não influencia a composição de equilíbrio termodinâmico após término da reação (FECHETE; WANG; VÉDRINE, 2012).

A catálise pode ocorrer em dois sistemas: Heterogêneo e homogêneo. A catálise heterogênea apresenta mais de uma fase envolvida. Geralmente, o catalisador é sólido e os reagentes e produtos são líquidos ou gasosos. Esse processo catalítico é menos ativo que um sistema homogêneo, embora apresente uma maior seletividade (CASCI; LOK; SHANNON, 2009)

De acordo com Fechete, Wang e Védrine (2012), há muitas famílias de catalisadores sólidos, como metais, óxidos, sulfetos, carbonos, etc., Podem ser materiais em “bulk” ou suportados em um suporte com atividade catalítica como sílica, alumina, zircônia, titânia, cério, carbonos, etc. Esses materiais podem possuir propriedades químicas específicas, tais como ácido-base ou redox; dehidrogenizante ou hidrogenizante; e oxidantes, e propriedades físicas como porosidade, elevada área superficial, resistência à corrosão, condutividade térmica e elétrica, etc.

Os sistemas homogêneos estão, cada vez mais, sendo substituídos por processos heterógenos com atividade redox em pesquisas de catálise e em algumas aplicações tecnológicas, com foco para remediação ambiental. Uma razão importante para isso é que as espécies sólidas são mais fáceis de serem removidos do meio de reação (GUIMARÃES et al., 2008).

3.5.1 Óxidos de Zircônia

Entre os catalizadores óxidos utilizados num sistema heterogêneo, destaca-se a zircônia. De acordo com Oliveira et al. (2010), num olhar mais atento ao óxido de zircônia ZrO_2 , percebe-se que esse óxido exibe propriedades interessantes por si só. Apresenta um comportamento catalítico ácido e boa estabilidade química, mecânica e térmica. Do ponto de vista econômico é um material viável e produzido em grande escala, é, facilmente, acessível no mercado.

Como suporte catalítico, as propriedades desejadas de um bom material são a alta área superficial e o nível de estabilidade térmica muito elevado. Mesmo a zircônia comercial tendo, geralmente, uma área menor do que $100m^2g^{-1}$, tem sido demonstrado que digestão de zircônia hidratada, que é o produto inicial da precipitação de sais de zircônia, melhorou várias propriedades do produto calcinado, tais como aumento da área de superfície, maior estabilidade térmica, etc (SUN et al., 2008).

3.5.2 Óxidos de ferro

Goethita é o primeiro óxi-hidróxido formado em condições ambientes. É, naturalmente, encontrado em vários solos e sedimentos, na maioria das vezes apresenta uma cristalinidade baixa e uma cor amarela ou acastanhada (ABREU et al., 2012).

Tem sido documentada a capacidade de óxidos de ferro atuarem como catalisadores no processo de reações de oxidação orgânica seguindo um

mecanismo do tipo Fenton. São utilizados na catalise ambiental na remediação de efluentes contaminados, por serem, praticamente, insolúveis em água (ORTIZ DE LA PLATA; ALFANO; CASSANO, 2012).

Como observado por Guimarães et al. (2008), a atividade química de Fe^{3+} na superfície da partícula de goethita sintética pode ser fortemente modificada por tratamento com H_2 , de modo a formar outros óxidos de ferro quimicamente reduzidos. O material resultante apresentou um efeito notável sobre a oxidação de quinolina em meio aquoso.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Resíduo lignocelulósico

A biomassa lignocelulósica utilizada foi um resíduo da produção agrícola do café (*Coffea arabica*): grãos ardidos, verdes e pretos – Defeito PVA. Os grãos foram secos em estufa, a 60°C durante 24 horas. Posteriormente, foram moídos em moinho de bola até adquirir um material com propriedade granulométrica suficiente para passar por meio de uma peneira com malha de 40 mesh e ser retida na malha de 60 mesh.

4.2 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores zircônia, zircônia dopada com ferro, goethita e goethita dopada com boro foram preparados no departamento de química-DQI, UFLA. Esses materiais foram identificados de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 - Identificação dos catalisadores utilizados.

Material	Nome
Goethita pura	Goethita
Goethita dopada com ácido bórico relação goethita de 4:1 (m/m).	Goethita/boro
Óxido de zircônio puro	Zircônia
Óxido de zircônia dopado com 2,55% de ferro em relação ao Zircônio	Zircônia/ferro

4.2.1 Síntese da Zircônia

De acordo com a metodologia proposta por Chuah (1999), o material foi produzido a partir da reação entre $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, em solução (10% em massa) e solução de $NaOH$ 5 mol.L⁻¹.

A solução de oxicloreto de zircônio foi adicionada, lentamente, à solução de base, sob agitação constante, a 100°C. A solução resultante foi deixada em envelhecimento sob refluxo, por 18 horas, a 100°C (CHUAH, 1999).

Decorrido o tempo de envelhecimento, a suspensão foi lavada até a neutralização do pH e eliminação dos íons cloreto em solução. Em seguida, o material foi filtrado, utilizando-se uma bomba de vácuo. Após o processo de filtração, as amostras foram secas por 12 horas, a 100°C.

4.2.2 Síntese da Zircônia/Ferro

Para a síntese da zircônia dopada com ferro, foram preparadas soluções de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ e $Fe(NO)_3$. Foi preparada uma solução com quantidade de 2,55% de ferro em relação ao zircônio.

Essas soluções foram adicionadas lentamente à solução de base, sob agitação constante, a 100°C. A solução resultante foi deixada em envelhecimento sob refluxo, por 18 horas, a 100°C.

Como no óxido puro, após o tempo de envelhecimento, a suspensão foi lavada até a neutralização do pH e a eliminação dos íons cloreto em solução e também dos íons nitrato. Em seguida, o material foi filtrado a vácuo e as amostras foram secas a 100°C.

4.2.3 Síntese da Goethita

A metodologia utilizada para a obtenção da goethita foi descrita por Cornell e Schwertmann (2003) e consiste do gotejamento gota a gota de 100 mL de $NaOH$ 5 mol.L^{-1} em uma solução de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. A suspensão resultante foi tratada termicamente a 60°C, durante 24 horas. Após esse tempo, o material foi lavado com água destilada, à temperatura ambiente, até a neutralização do pH. Em seguida, foi filtrado e seco, a 60°C, durante 24 horas.

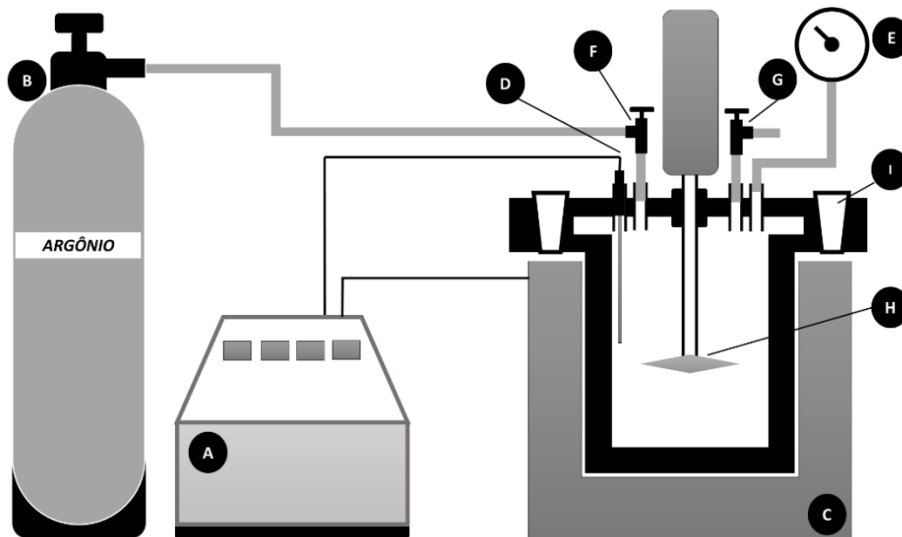
4.2.4 Síntese da Goethita/Boro

O material do tipo goethita-boro foi sintetizado pela reação entre as partículas da goethita sintética e ácido bórico, na proporção 1:4 (m/m). A suspensão foi obtida pela adição de 1g de goethita a 100 mL de água e quantidades suficientes de H_3BO_3 . A reação foi conduzida à temperatura ambiente ($25\pm 2^\circ C$) e mantida em agitação constante, durante 60 minutos. Após esse período, o material foi lavado até a neutralidade e seco em estufa, a $60^\circ C$, durante 24 horas.

4.3 Configurações do Reator

O experimento foi realizado em um microrreator de alta pressão, de aço inoxidável da marca Parr Instrument – 4566 mini bench toper, composto por um vaso cilíndrico vertical de tampa flangeada removível e com braçadeira de segurança, guarnições planas, fundo reto e cabeçote móvel, com um volume útil de 200 mL; agitador mecânico por tração magnética; bloco de aquecimento, termopar tipo J, manômetro e controlador de temperatura. Um cilindro de gás argônio foi acoplado ao reator. Esses detalhes podem ser observados na Figura 4.

Figura 4 - Esquema do reator.



Legenda: a) painel de controle; b) válvula de abertura do cilindro; c) manta de aquecimento; d) termopar tipo J; e) manômetro; f) válvula de entrada de gás; g) válvula de saída de gás; h) agitador; i) parafuso de fechamento da tampa.

4.4 Tratamento hidrotérmico

Em uma operação padrão, foram mensurados 10 g de defeito PVA de café, seguido da adição de catalisador (com exceção do tratamento sem catalisador) numa proporção de 1% (m/m) da amostra de biomassa e 70 g de água deionizada. A testemunha foi realizada na ausência de catalisador. Todo o material foi alocado dentro do vaso do reator e colocado sobre agitação constante.

Como mostrado na Tabela 3, cada reação foi efetuada em diferentes temperaturas: 150°C, 200°C e 250°C sob taxa de aquecimento de 8,5°C por minuto; diferentes pressões iniciais: ± 1 bar (ambiente), 30bar e 60bar; os catalisadores citados anteriormente: Goethita, Goethita/Boro, Zircônia, Zircônia/Ferro e sem catalisador num total de 45 reações. O tempo da reação foi

definido em 30 minutos, sendo contado a partir do momento em que a temperatura do reator atingiu o valor programado.

A partir de uma válvula de entrada de gás, foi injetado argônio, para criar a pressão inicial desejada dentro do reator, que foi monitorada, a partir de um manômetro acoplado em uma válvula de saída. O aquecimento foi obtido por um sistema constituído por uma manta térmica, mediante a resistência elétrica, a temperatura foi monitorada pelo termopar interno e controlada, automaticamente, a partir da programação inserida no painel de controle. Durante o processo hidrotérmico, foram monitorados os valores de temperatura no painel de operação e pressão, por meio do manômetro, a cada 5 minutos (TABELA 2).

Tabela 2 - Identificação dos tratamentos hidrotérmicos.

Tratamento	Temperatura	Pressão Inicial
T1P1	150 °C	1 bar (ambiente)
T1P2	150 °C	30 bar
T1P3	150 °C	60 bar
T2P1	200 °C	1 bar (ambiente)
T2P2	200 °C	30 bar
T2P3	200 °C	60 bar
T3P1	250 °C	1 bar (ambiente)
T3P2	250 °C	30 bar
T3P3	250 °C	60 bar

Após o término da reação, o reator foi resfriado por ventilação forçada até à temperatura ambiente. A pressão, então, foi retirada por meio da abertura da válvula de alívio, voltando à pressão atmosférica. Após cada passagem, o conteúdo do reator foi transferido para um béquer. O restante do óleo e sólidos foram removidos do reator. A mistura obtida no béquer foi armazenada em tubos de vidro de 20 mL e tampados com papel filme (FIGURA 5).

Figura 5 - Tubos de vidro usados para armazenagem do conteúdo.



4.5 Cromatografia líquida de alta eficiência

As análises foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), com o cromatógrafo da marca Shimadzu (modelo M10AVP), com coluna de fase reversa Shim Pack Column Holder (100 mm de comprimento x 4,6 mm DI). O sistema estava acoplado a um detector espectrofotométrico UV/visível Shimadzu (modelo SPD-M20A), conectado por interface (Software Labsolutions/Shimadzu) a um microcomputador para processamento de dados.

4.5.1 Preparo da amostra

Cada amostra foi diluída 100 vezes em metanol de padrão cromatográfico. Em seguida, foram filtrados 5 mL da amostra, por meio de um filtro de 0,45 μm de ponta de seringa e 20 μL deste filtrado, foram injetados no cromatógrafo líquido.

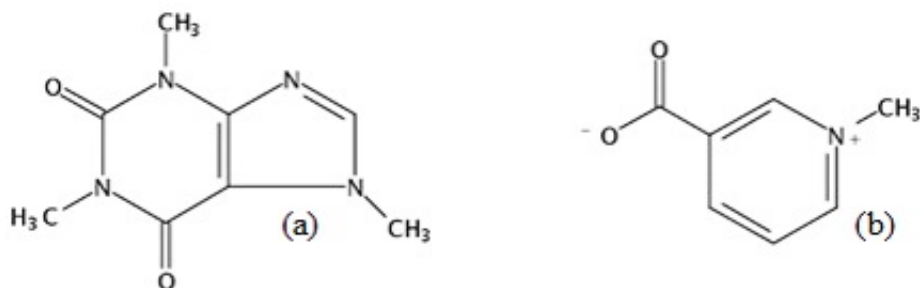
As condições de análise utilizadas foram: fluxo de 1 mL min^{-1} ; fase móvel: metanol, água e ácido acético (50:49,5:0,5 v/v/v); temperatura de 30°C; comprimento de onda de 272 nm. A quantificação foi obtida por comparação da

área do pico do componente na amostra com a área do pico referente ao padrão externo de cafeína e trigonelina (Sigma, USA).

4.5.2 Curva analítica

Nas análises, foram empregados padrões (de grau cromatográfico) da Sigma-Aldrich para a determinação de cafeína (1,3,7-trimetil-1H-purino-2,6diona) e trigonelina (piridina-3-carboxilato-1-metil), figura 6. Para cada composto padrão foram preparadas soluções com concentrações molares (mol.L^{-1}): 4.10^{-7} , 2.10^{-6} , 4.10^{-6} , 6.10^{-6} , 8.10^{-6} , 1.10^{-5} , $1,2.10^{-5}$, $1,4.10^{-5}$, $2,8.10^{-5}$, 4.10^{-5} . Estes foram transformados em mg.L^{-1} e correlacionados com área de pico (mAU) correspondente, como é mostrado na Tabela 3.

Figura 6 - Estrutura molecular das substancias: cafeína (a) e trigonelina (b).



A linearidade foi determinada a partir da relação matemática entre o sinal medido e a concentração da espécie padrão, obtida por uma equação de reta $y = ax + b$, chamada de curva analítica. Os coeficientes a e b da curva analítica foi estimado, usando uma regressão linear, em que foi calculado o coeficiente de determinação R^2 , que permite uma estimativa da qualidade da curva obtida. A curva de calibração resultante de cada composto é apresentada na figura 7 e 8.

Tabela 3 - Correlação entre concentração (mg.L^{-1}) e área de pico (mAU.mim).

Trigonelina			Cafeína		
Concentração		Área	Concentração		Área
mol.L^{-1}	mg.L^{-1}	Área (mAU)	mol.L^{-1}	mg.L^{-1}	Área (mAU)
$4,0 \cdot 10^{-7}$	0,055	1565,63	$4,0 \cdot 10^{-7}$	0,078	3567,10
$2,0 \cdot 10^{-6}$	0,274	6694,67	$2,0 \cdot 10^{-6}$	0,388	16476,77
$4,0 \cdot 10^{-6}$	0,549	13425,03	$4,0 \cdot 10^{-6}$	0,777	33075,07
$6,0 \cdot 10^{-6}$	0,823	20093,90	$6,0 \cdot 10^{-6}$	1,165	50325,00
$8,0 \cdot 10^{-6}$	1,097	27028,00	$8,0 \cdot 10^{-6}$	1,554	68086,50
$1,0 \cdot 10^{-5}$	1,371	34467,70	$1,0 \cdot 10^{-5}$	1,942	86259,43
$1,2 \cdot 10^{-5}$	1,646	40581,87	$1,2 \cdot 10^{-5}$	2,330	101312,13
$1,4 \cdot 10^{-5}$	1,920	46691,07	$1,4 \cdot 10^{-5}$	2,719	117380,87
$2,8 \cdot 10^{-5}$	3,840	90517,83	$2,8 \cdot 10^{-5}$	5,437	228104,90
$4,0 \cdot 10^{-5}$	5,486	129559,13	$4,0 \cdot 10^{-5}$	7,768	328158,17

Figura 7 - Curva de calibração para quantificação de cafeína.

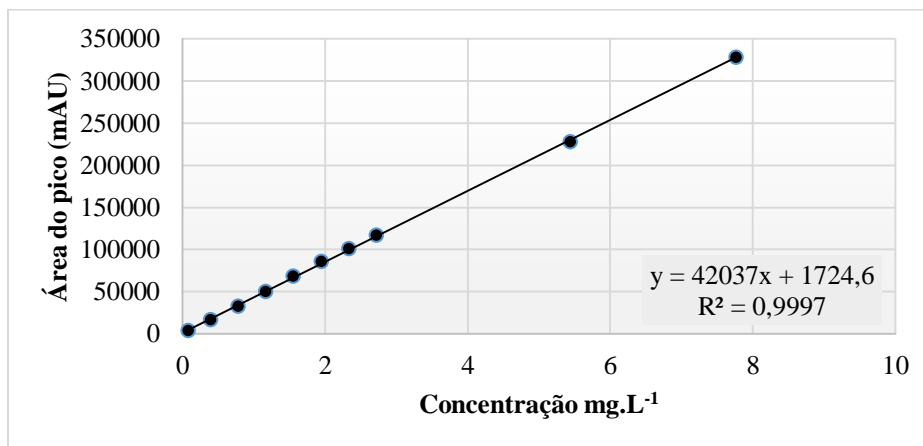
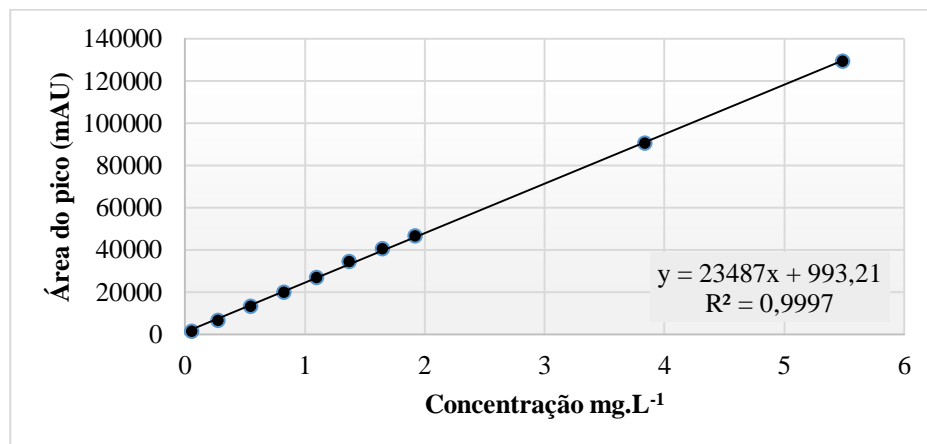


Figura 8 - Curva de calibração para quantificação de trigonelina.



4.5.3 Compostos não identificados

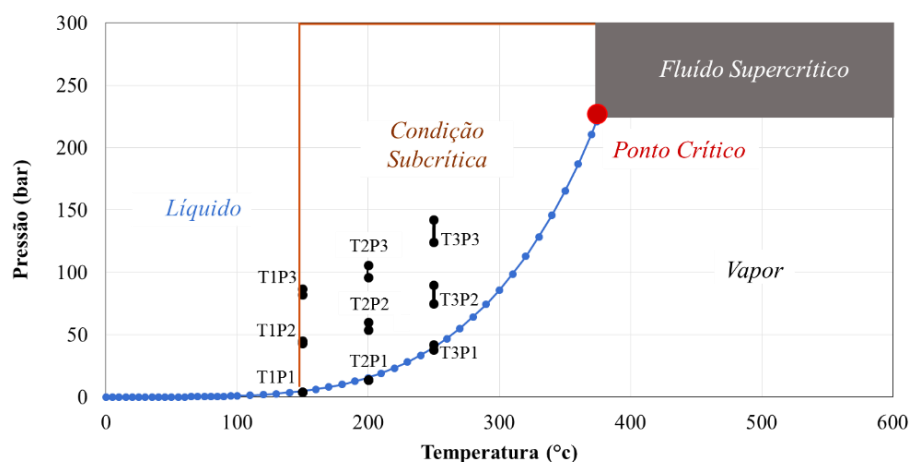
Compostos não- identificados que foram sinalizados por cromatografia líquida de alta eficiência foram agrupados pelo tempo de retenção e classificados de acordo com sua frequência na amostragem total e comparação da área de pico.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Características hidrotérmicas

O diagrama de fase de água representado na Figura 9, adaptado de Peterson et al. (2008) e descrito por Serikawa (2007), Toor, Rosendahl e Rudolf (2011) e Sierra-Pallares, Santiago-Casado e Castro (2012), foi utilizado para identificar em quais condições hidrotérmicas os tratamentos ocorreram. Os pontos pretos plotados no gráfico representam as temperaturas e pressões envolvidas em cada tratamento: T1P1, T1P2, T1P3, T2P1, T2P2, T2P3, T3P1, T3P2, T3P3 durante o tempo de reação.

Figura 9 - Diagrama de fase da água e suas condições hidrotérmicas



Fonte: adaptado de (PETERSON et al., 2008).

A partir desses dados, é possível concluir que o método empregado de processo hidrotérmico está de acordo com as necessidades termofísicas de decomposição do defeito PVA do café em condições subcríticas. Podem ser observados com mais detalhe as variações de pressão e temperatura em cada tratamento nas Figuras 10, 11, 12, 13, 14.

Figura 10 - Variação de temperatura e pressão na ausência de catalisador (T1=150°C; T2=200°C; T3=250°C; P1=1 bar; P2=30 bar e P3=60 bar)

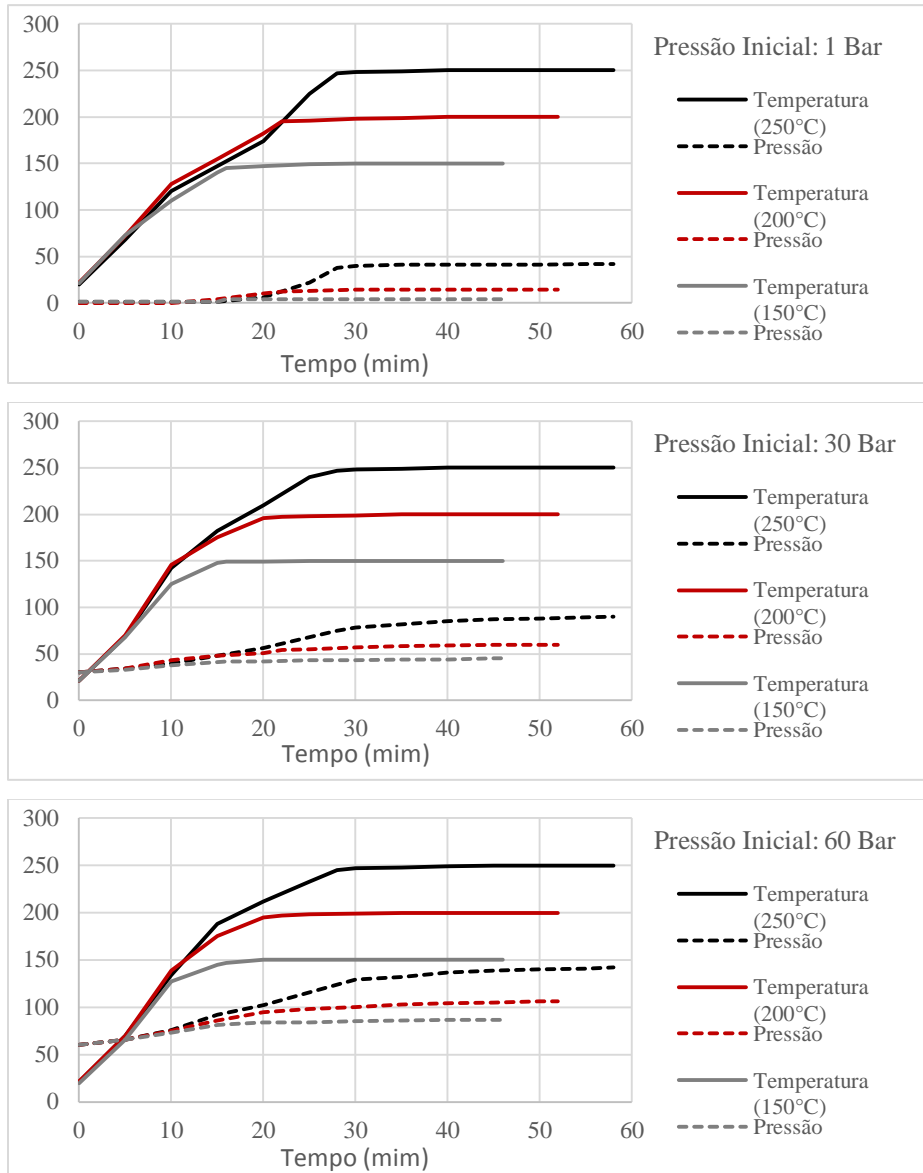


Figura 11 - Variação de temperatura e pressão com catalisador goethita (T1=150°C; T2=200°C; T3=250°C; P1=1 bar; P2=30 bar e P3=60 bar)

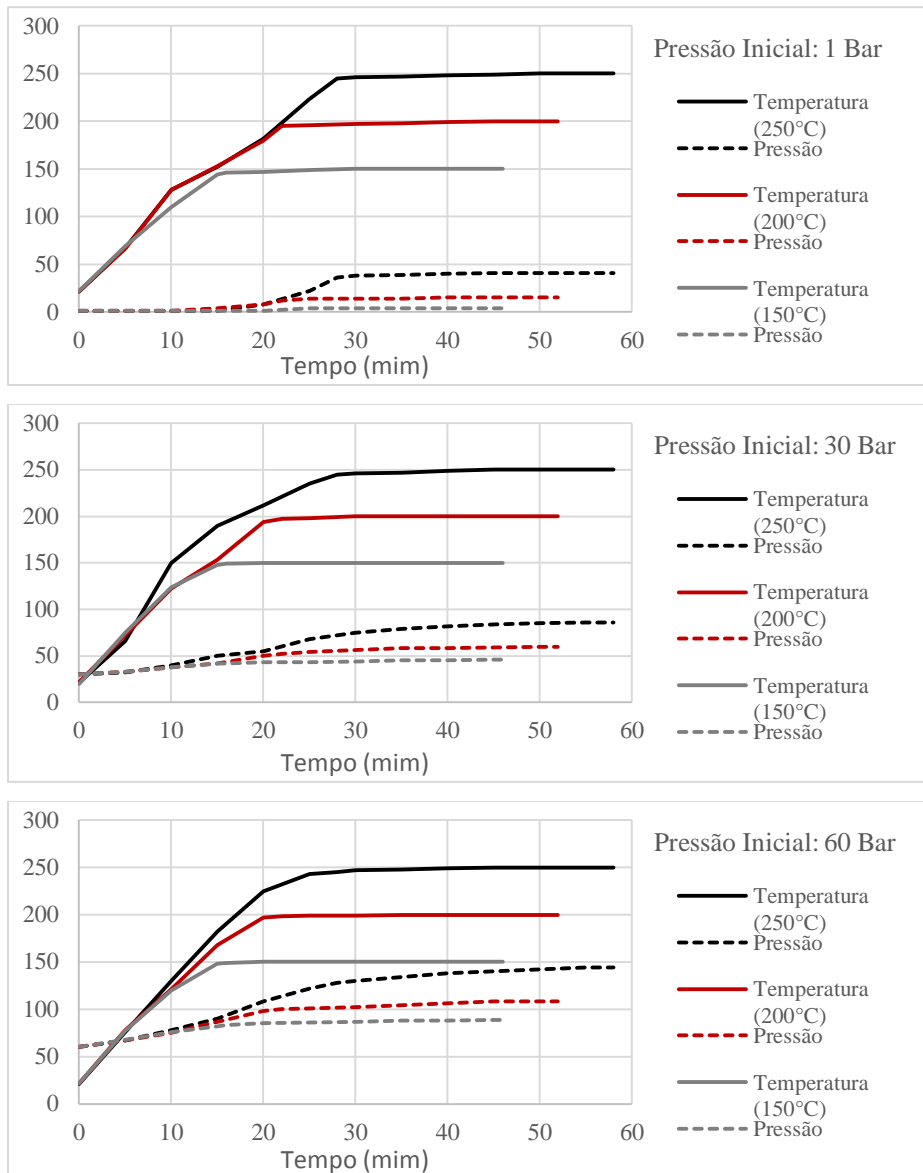


Figura 12 - Variação de temperatura e pressão com o catalisador goethita/boro (T1=150°C; T2=200°C; T3=250°C; P1=1 bar; P2=30 bar e P3=60 bar).

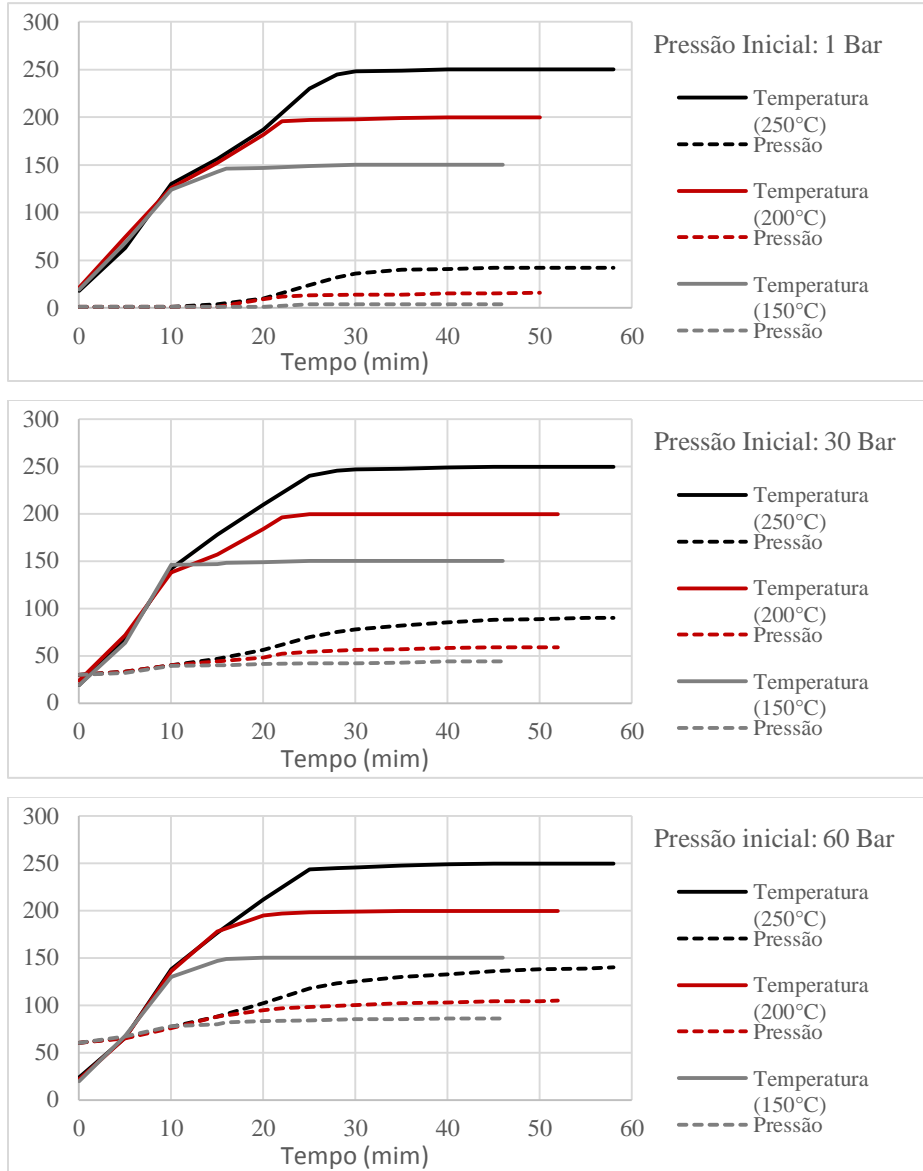


Figura 13 - Variação de temperatura e pressão com catalisador zircônia (T1=150°C; T2=200°C; T3=250°C; P1=1 bar; P2=30 bar e P3=60 bar).

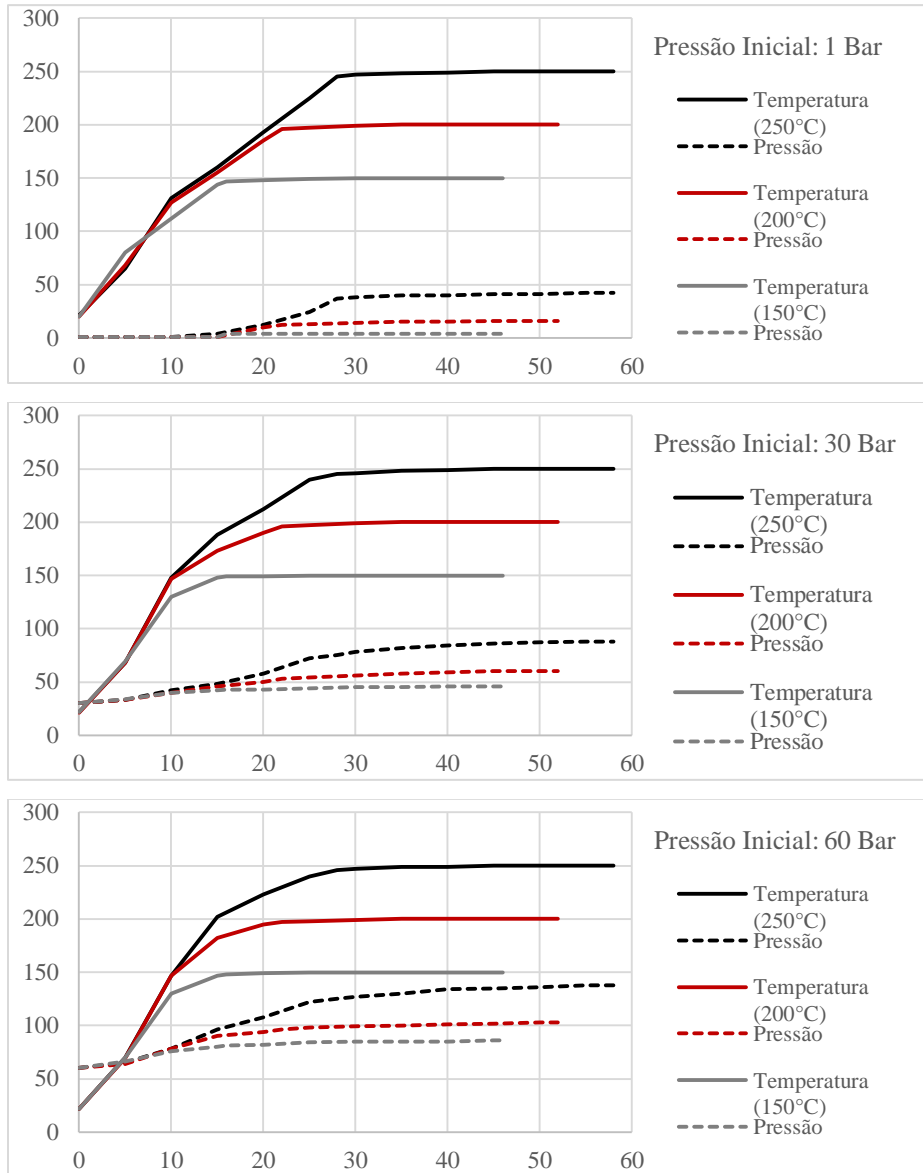
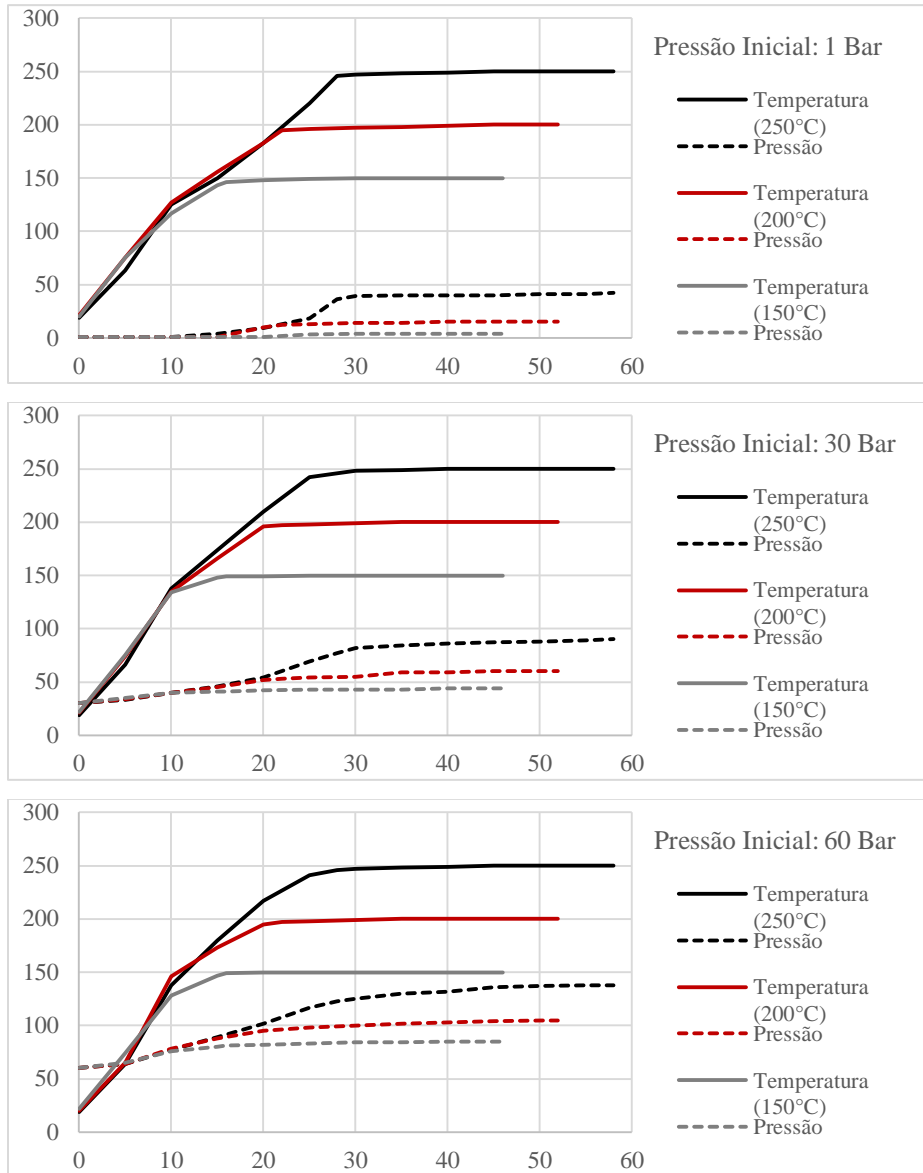


Figura 14 - Variação de temperatura e pressão com catalisador zircônia/ferro (T1=150°C; T2=200°C; T3=250°C; P1=1 bar; P2=30 bar e P3=60 bar).



5.2 Concentração de trigonelina

Os valores de concentração de trigonelina obtidos em cada tratamento podem ser observados na Figura 15, onde é possível observar uma diminuição na concentração sob temperaturas de 250°C (T3) nas três pressões iniciais (P1), (P2) e (P3) na presença e ausência de catalisadores.

Resultado semelhante foi descrito por Stadler et al. (2002), que estudaram os principais produtos não- voláteis formados quando a trigonelina foi submetida a condições de pirólise leve (220°C – 250°C) sob pressão atmosférica, do qual resultou o derivado 1-metilpiridínio descarboxilado como o produto principal formado além de sais orgânicos.

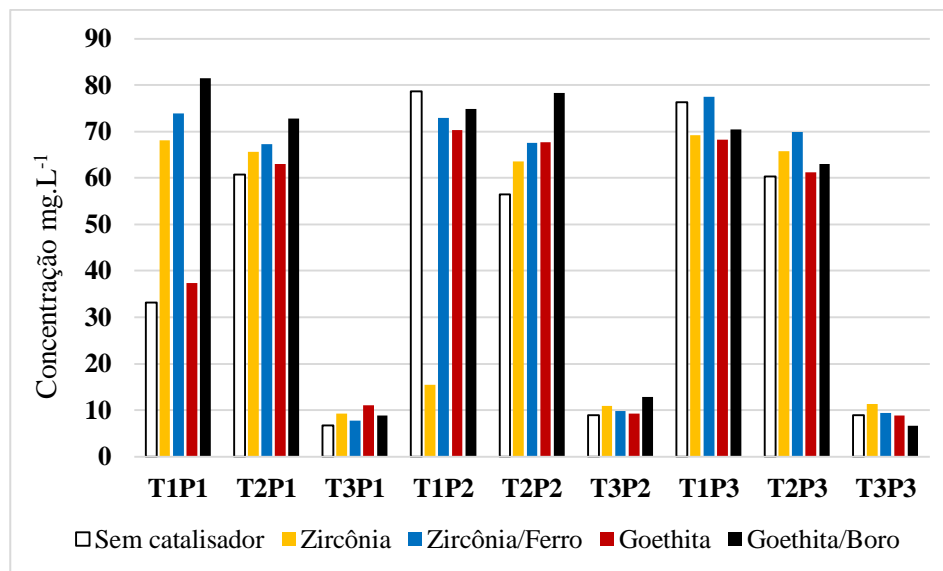
Esse comportamento ainda pode ser diretamente correlacionado com os resultados obtidos com a temperatura de degradação analisada no trabalho de Casal, Beatriz Oliveira e Ferreira (2000), onde foi constatado que a degradação da trigonelina aumentou somente após 200°C em um processo de pirólise.

Apesar do aumento da pressão influenciar na capacidade de hidrólise da reação, não foram observadas diferenças na concentração de trigonelina em função da variação de pressão.

Em condições de máxima pressão inicial (P3), os catalisadores de goethita (goethita e goethita/boro) foram mais eficientes em diminuir a concentração da trigonelina do que os catalisadores a base de zircônia (zircônia e zircônia/ferro) nas três temperaturas iniciais (T1), (T2) e (T3).

Quando submetida a pressão inicial de 30 bar e temperatura de 150°C (T1P2) a concentração de trigonelina foi menor na presença de zircônia. Em condições mais brandas (T1P1), as menores quantidades de trigonelina foram observadas em reações sem catalisadores e usando goethita.

Figura 15 - Concentração de trigonelina em função dos tratamentos hidrotérmicos determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). (T1=150°C; T2=200°C; T3=250°C; P1=1 bar; P2=30 bar e P3=60 bar).



5.3 Concentração de cafeína

Os resultados da concentração da cafeína em função dos tratamentos aplicados (Figura 16), apesar da pouca variação, mostram uma queda na concentração nas temperaturas de 200°C (T2) e 250°C (T3) em relação à temperatura de 150°C (T1), quando usados catalisadores de zircônia, zircônia/ferro, goethita e sem catalisador.

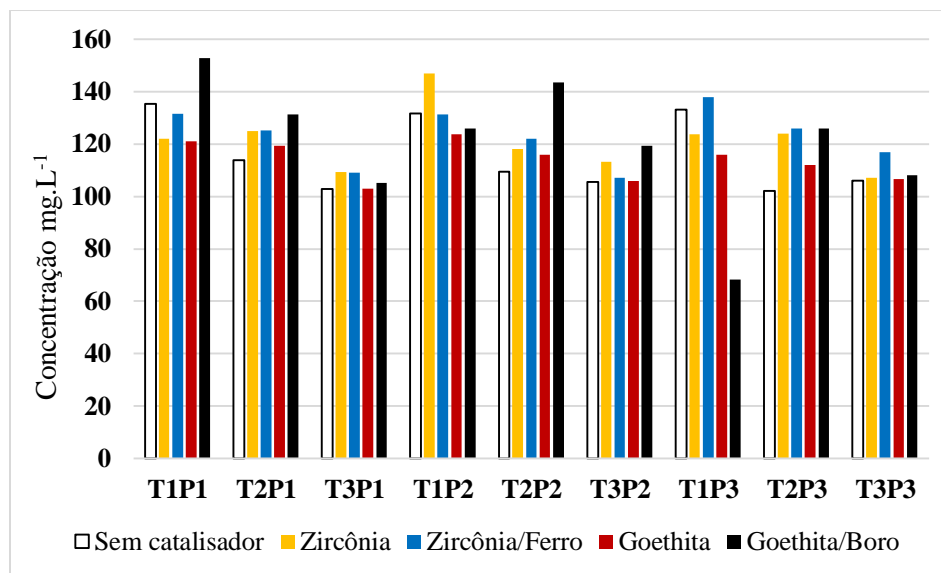
A diminuição da concentração de cafeína em função do aumento de temperatura quando utilizados catalisadores de goethita/boro não foi observada quando aplicados pressões iniciais de 30 bar (P2) e 60 bar (P3).

Quando utilizados catalisadores de zircônia/ferro, zircônia e goethita foi observada pouca influência na concentração da cafeína em função da pressão inicial em cada tratamento.

A menor concentração foi obtida em tratamentos submetidos à temperatura de 150°C e pressão inicial de 60 bar (T1P3), com catalisador goethita/boro. Entretanto, a maior concentração de cafeína também foi obtida com esse material e mesma temperatura, porém com pressão inicial de 1 bar (P1). Isso mostra indícios de que a pressão apresenta influência na degradação e extração de cafeína quando utilizados catalisadores de goethita/boro.

Os resultados obtidos nos trabalhos de Schnitzler et al. (2004), mostraram a estabilidade térmica da molécula da cafeína estando em até 315°C sob pressão atmosférica. Isso sugere que o catalisador goethita/boro possa ser uma alternativa no estudo de materiais catalíticos que degradam compostos semelhantes ao da cafeína numa condição hidrotérmica menos crítica.

Figura 16 - Concentração de cafeína em função dos tratamentos hidrotérmicos determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). (T1=150°C; T2=200°C; T3=250°C; P1=1 bar; P2=30 bar e P3=60 bar).



5.4 Compostos não identificados

Os compostos não identificados foram classificados de acordo com o tempo de retenção e classificadas de acordo com a frequência na amostragem geral, conforme Tabela 4.

Tabela 4 - Tempo de retenção e frequência de compostos não identificados.

Classificação	Tempo de Retenção (min)	Número de amostras
Composto A	6.4	42
Composto B	2.3	31
Composto C	4.8	20
Composto D	3.8	20
Composto E	7.65	18
Composto F	8.7	15
Composto G	10	14
Composto H	12	13
Composto I	9.4	10
Composto J	3.4	4

Composto “A”

O composto “A” foi identificado com menores picos de área em temperaturas de 250°C (T3) com e sem catalisadores e todas as pressões, com exceção para o sistema goethita/boro, na qual as reações ocorridas à temperatura 250°C (T3) e submetidos às pressões iniciais de 1 e 60 bar (T3P1 e T3P3) não foram encontrados indícios desse composto.

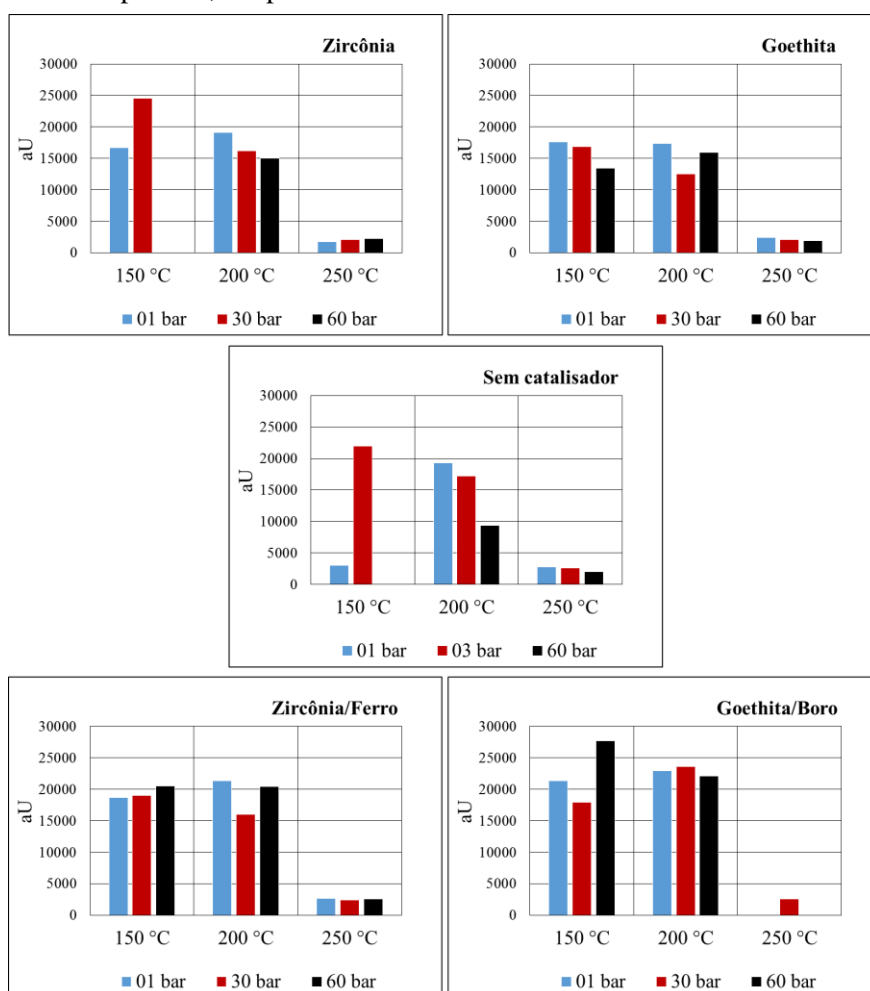
Esse comportamento sugere que o composto “A” é degradado em temperaturas de 250°C (Figura 17). Apesar das diferenças, não foi possível determinar uma relação das concentrações entre reações catalisadas e não catalisadas.

Em amostras submetidas a tratamentos de temperaturas de 150°C e pressão inicial de 60 bar (T1P3), o composto “A” não foi encontrado quando a

reação foi realizada na presença do catalisador óxido de zircônia e sem catalisador.

Nos tratamentos com óxido de zircônia/ferro e goethita/boro foram indicadas maiores áreas de pico, com maior relevância de área para a reação na presença de goethita/boro.

Figura 17 - Comportamento da substância não identificada A em função de pressão, temperatura e catalisadores.



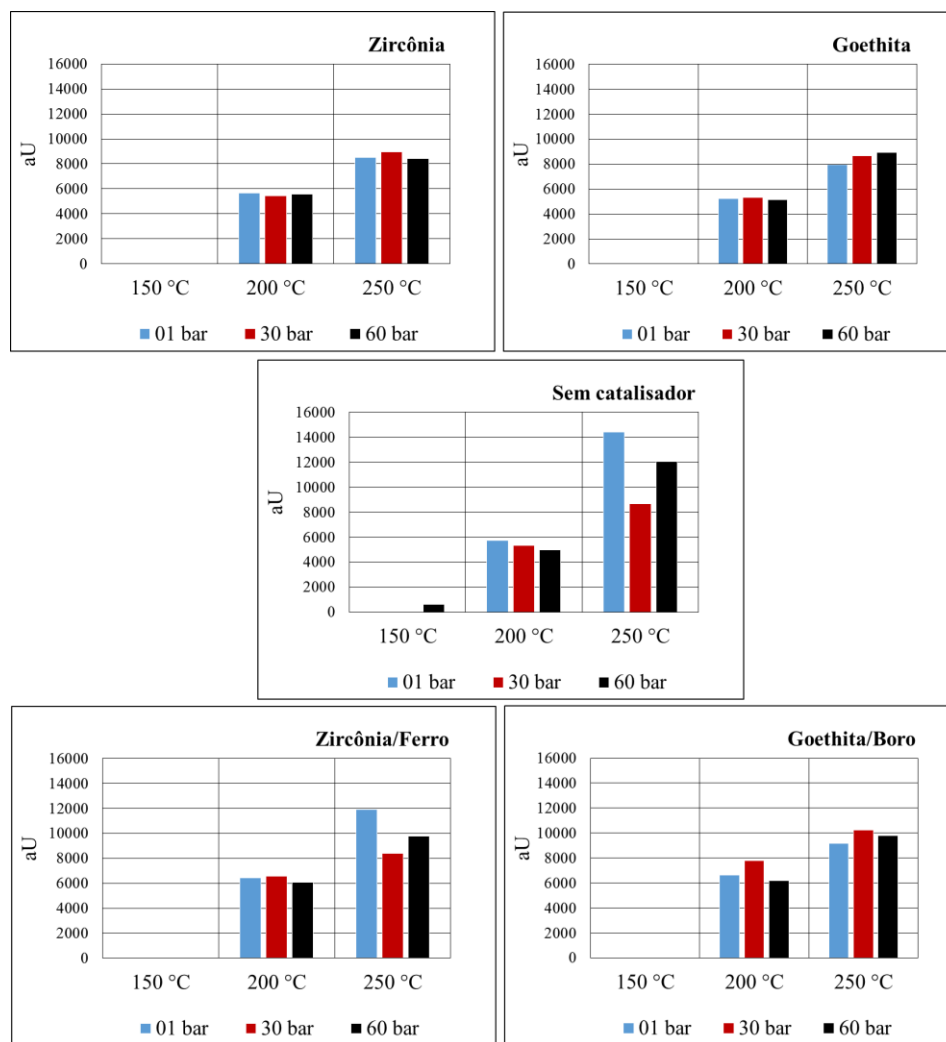
Composto “B”

O composto “B” foi constatado somente nos tratamentos realizados com temperaturas de 200°C e 250°C com exceção de um pequeno pico encontrado no tratamento sem catalisador submetido a 150°C de temperatura e 60 bar de pressão inicial (T1P3), indicando que sua formação ocorre em temperaturas mais elevadas, preferencialmente em reações com temperaturas de 250°C (Figura 18).

Os tratamentos submetidos a temperaturas de 200°C e pressões 1, 30 e 60 bar se mostraram semelhantes, com diferenças entre tratamentos sem e com catalisadores. Nessas reações, a presença do material catalítico goethita/boro, aumentou a área de pico do composto “B”.

A maior área de pico do composto B foi encontrada em tratamentos sem catalisadores ocorridos à temperatura de 250°C sob pressão de 1 e 60 bar iniciais.

Figura 18 - Comportamento da substância não identificada B em função de pressão, temperatura e catalisadores.



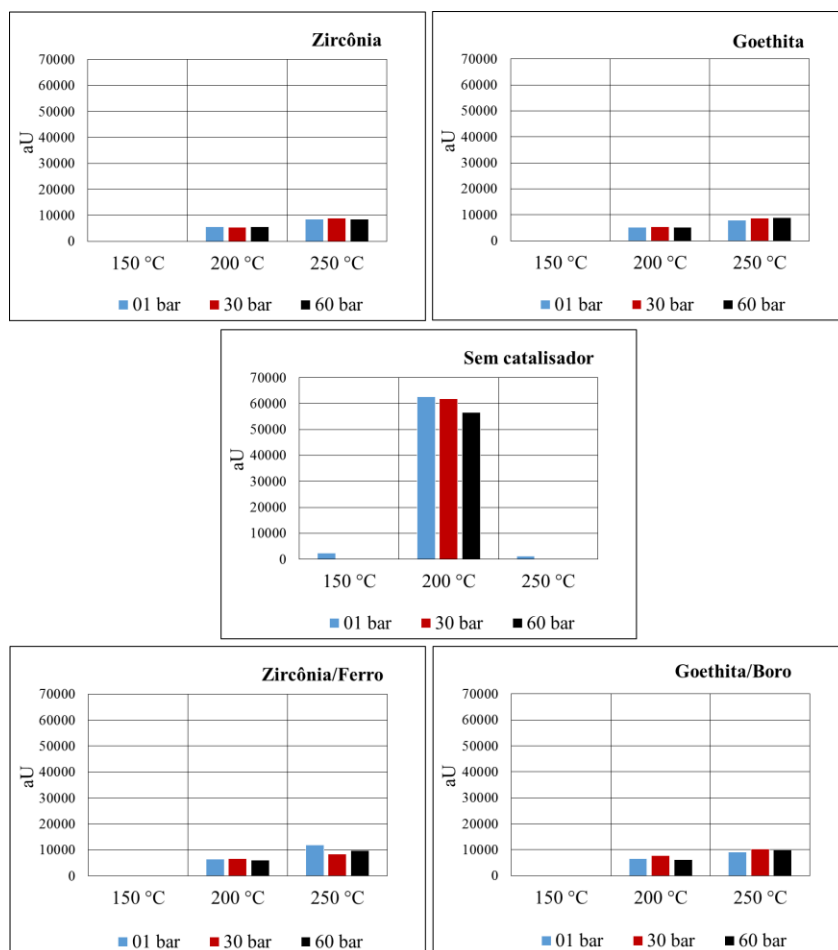
Composto "C"

Na ausência de catalisador e em condições hidrotérmicas de todas as pressões iniciais testadas (1 bar, 30 bar e 60 bar) dentro de 200°C, observou-se uma alta quantidade do composto "C". Podendo-se supor que esse composto

seria um subproduto de uma reação que acontece em condições de 150°C e se degrada ou recombina em temperaturas mais elevadas (250°C), já que ele não aparece nessas condições (Figura 19).

Contudo, para todos os tratamentos realizados na presença de catalisadores, foi verificada uma diminuição da concentração do composto C em todas as temperaturas (T1, T2 e T3), indicando que os materiais testados atuam na degradação dessa substância.

Figura 19 - Comportamento da substância não identificada C em função de pressão, temperatura e catalisadores.



Composto “D”

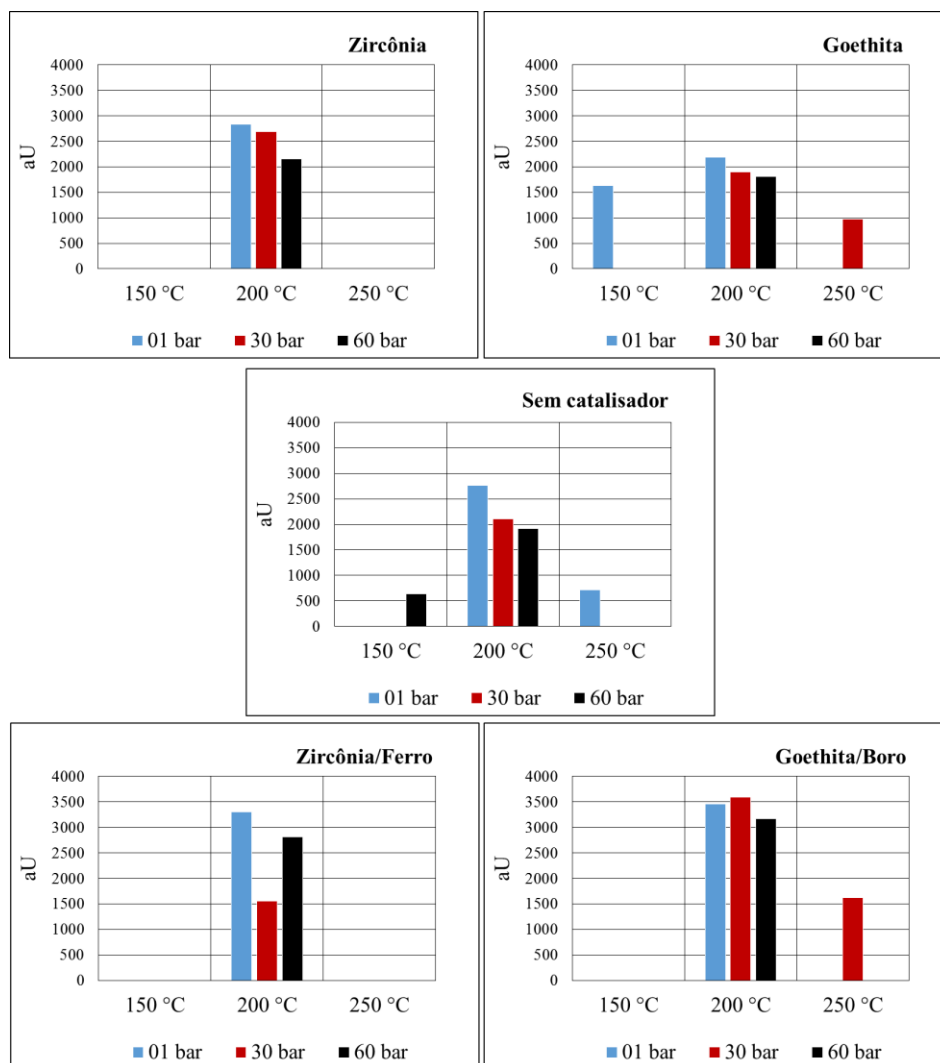
A temperatura de reação em que o composto foi encontrado foi de 200°C sem catalisador em todas as pressões avaliadas (Figura 20)

Na condição térmica de 250°C (T3) a substância foi detectada quando a reação foi submetida a 30 bar de pressão inicial (P2), utilizando catalisadores de goethita e goethita/boro.

A substância deve ser instável a temperaturas elevadas e não extratível à temperatura inferior a 200°C. Nas reações, empregando-se os materiais testados como catalisadores, não foi observada a presença dessa substância, indicando que os materiais apresentam efeito deletério, mesmo a 200°C. Exceção para a reação com goethita/boro T2P2 De maneira geral, a pressão do meio reacional não interferiu no comportamento observado para o composto “D” (FIGURA 10).

Com catalisadores à base de zircônia não foi observada a presença dessa substância em temperaturas de 150°C e 250°C. Na reação ocorrida a 150°C (T1) o composto foi encontrado em reações que ocorreram com pressão inicial de 60 bar, sem material catalítico.

Figura 20 - Comportamento da substância não identificada D em função de pressão, temperatura e catalisadores.



Composto “E” e “F”

Para o composto “E”, observa-se sua ausência total em temperaturas de 150°C e 200°C com exceção para a reação catalisada por goethita em que se observou a formação da substância na temperatura 200°C (Figura 21).

Na temperatura de 250°C observou-se a presença dessa substância em todas as reações realizadas nessa temperatura. Indicando que essa substância deve ser formada pela clivagem térmica de outro composto. Porém, para o sistema goethita, observa-se a formação desta a 200°C, mostrando que esse material deve ser ativo na catalise da reação de clivagem.

O composto “F” teve um comportamento semelhante ao composto “E”, porém nenhum dos materiais apresentou atividade catalítica nas condições testadas (Figura 22).

Figura 21 - Comportamento da substância não identificada E em função de pressão, temperatura e catalisadores.

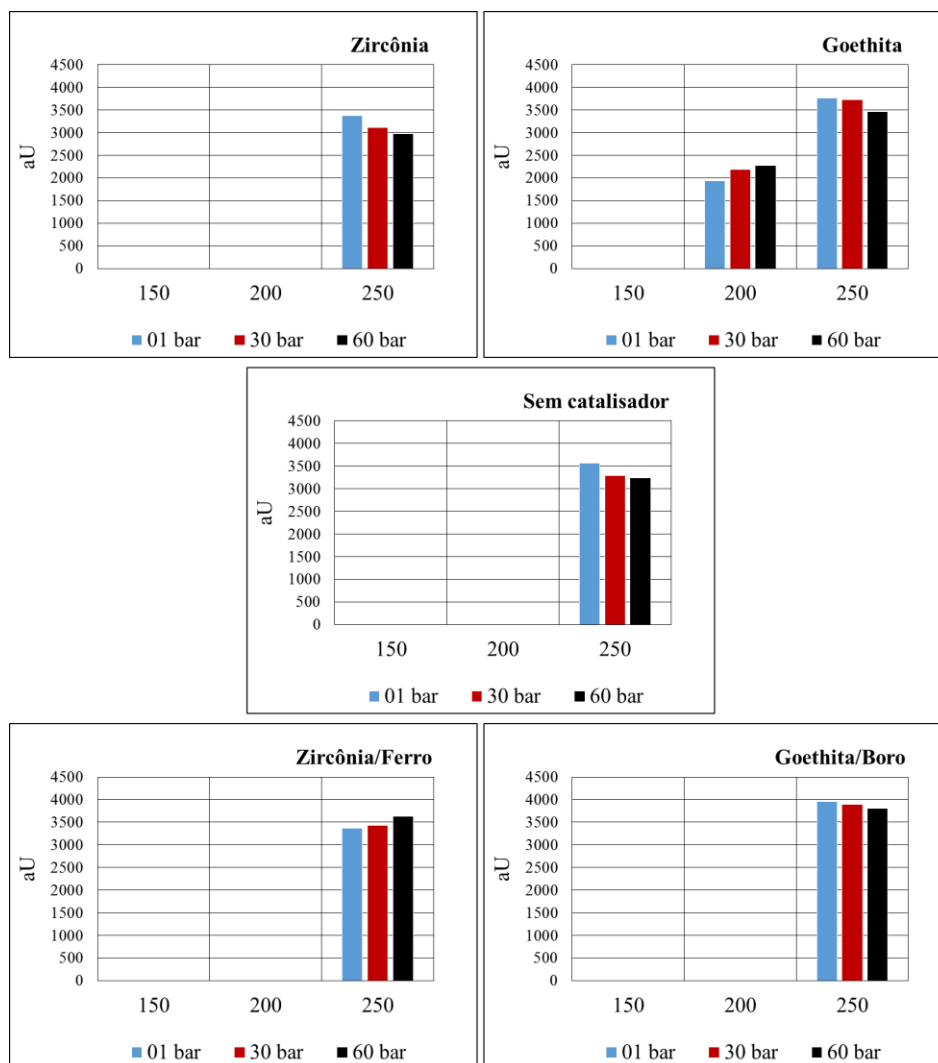
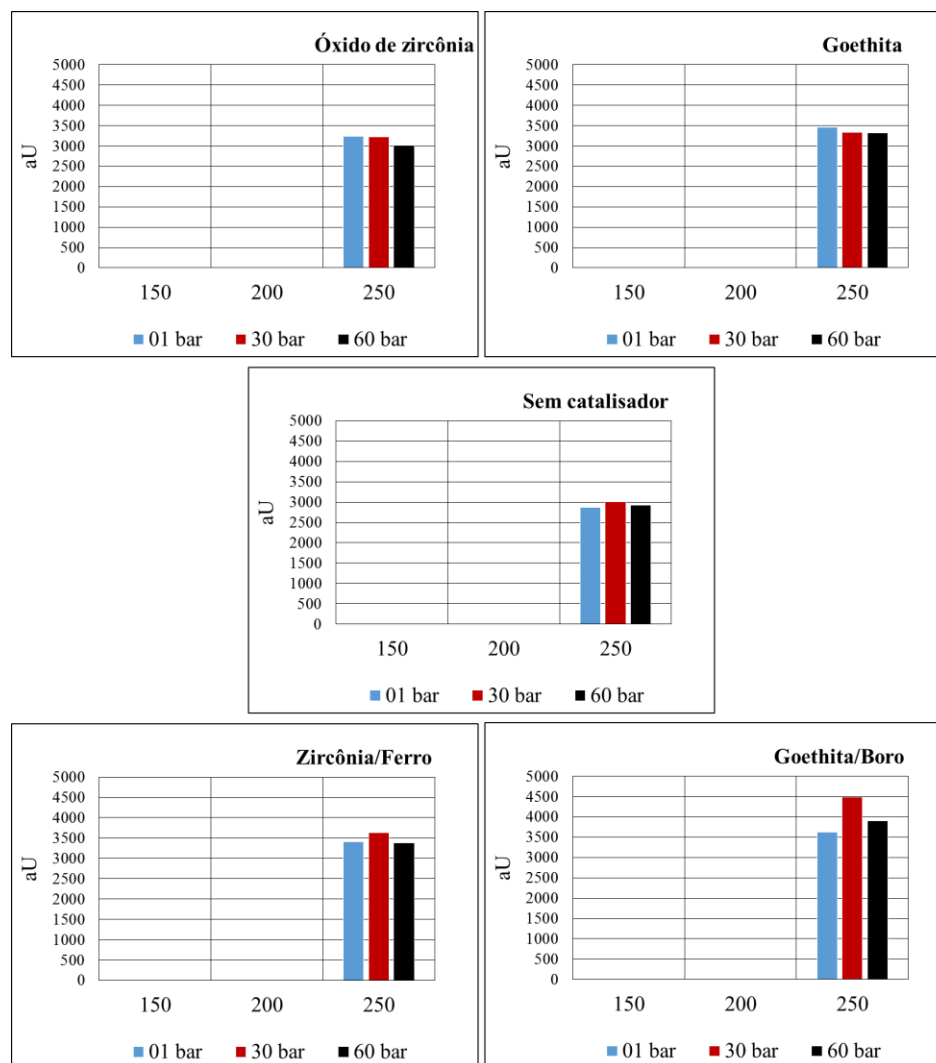


Figura 22 - Comportamento da substância não identificada F em função de pressão, temperatura e catalisadores.



Compostos “G” e “H”

Os compostos “G” (Figura 23) e “H” (Figura 24) aparecem somente em tratamentos com temperaturas de 150°C.

Pressões iniciais de 60 bar, induziram à formação desses compostos somente quando utilizados catalisadores de goethita, zircônia/ferro e goethita/boro. No material de zircônia, o composto foi formado com pressões iniciais de 01 e 30 bar. Enquanto a reação sem catalisador influenciou a formação de áreas do composto “G” e “H” apenas quando submetidas a pressões iniciais de 30 bar.

Os catalisadores que melhor promoveram a formação dessas substâncias foram os materiais de goethita/boro e zircônia/ferro. Sendo que a maior concentração encontrada para esse composto foi a reação realizada a 150°C e pressão inicial de 60 bar, utilizando goethita/boro como catalisador.

Esses compostos, provavelmente se formaram em temperaturas superiores a 150°C e se decompõem em temperaturas de 200°C.

Figura 23 - Comportamento da substância não identificada G em função de pressão, temperatura e catalisadores.

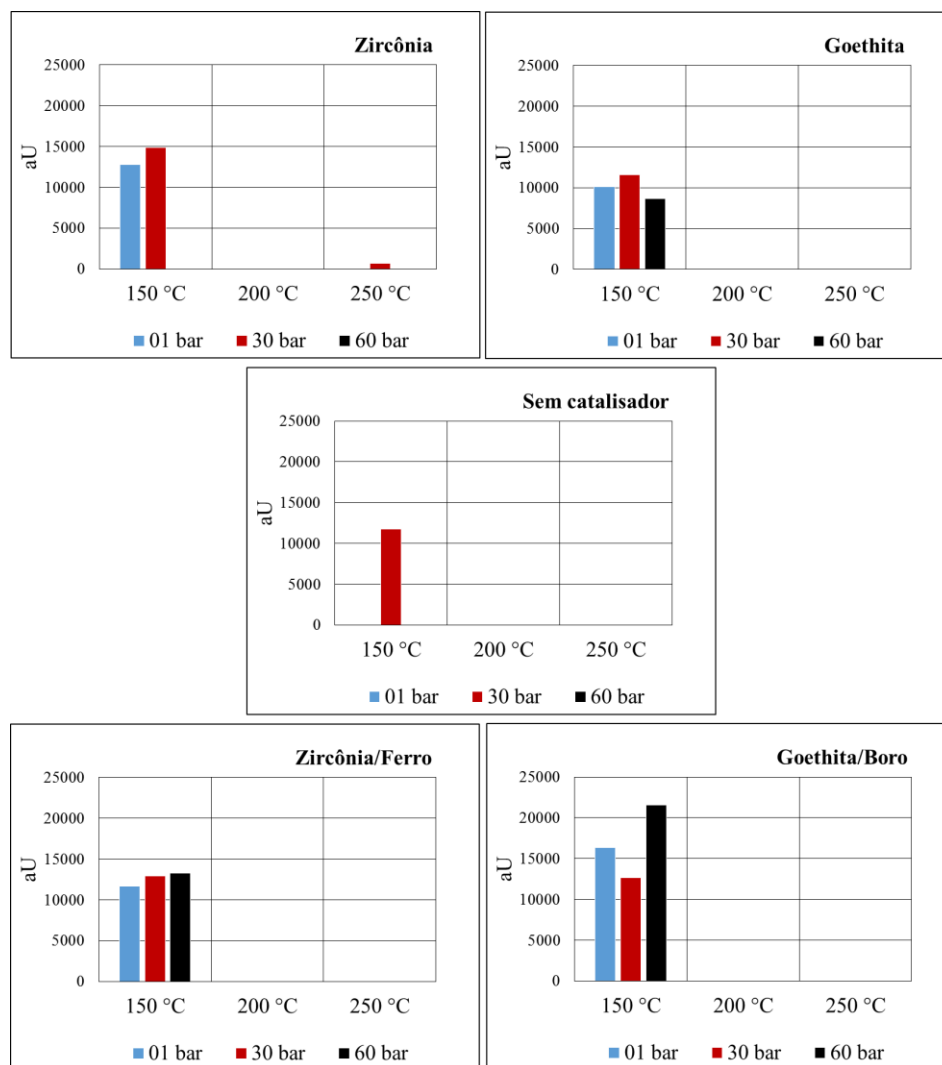
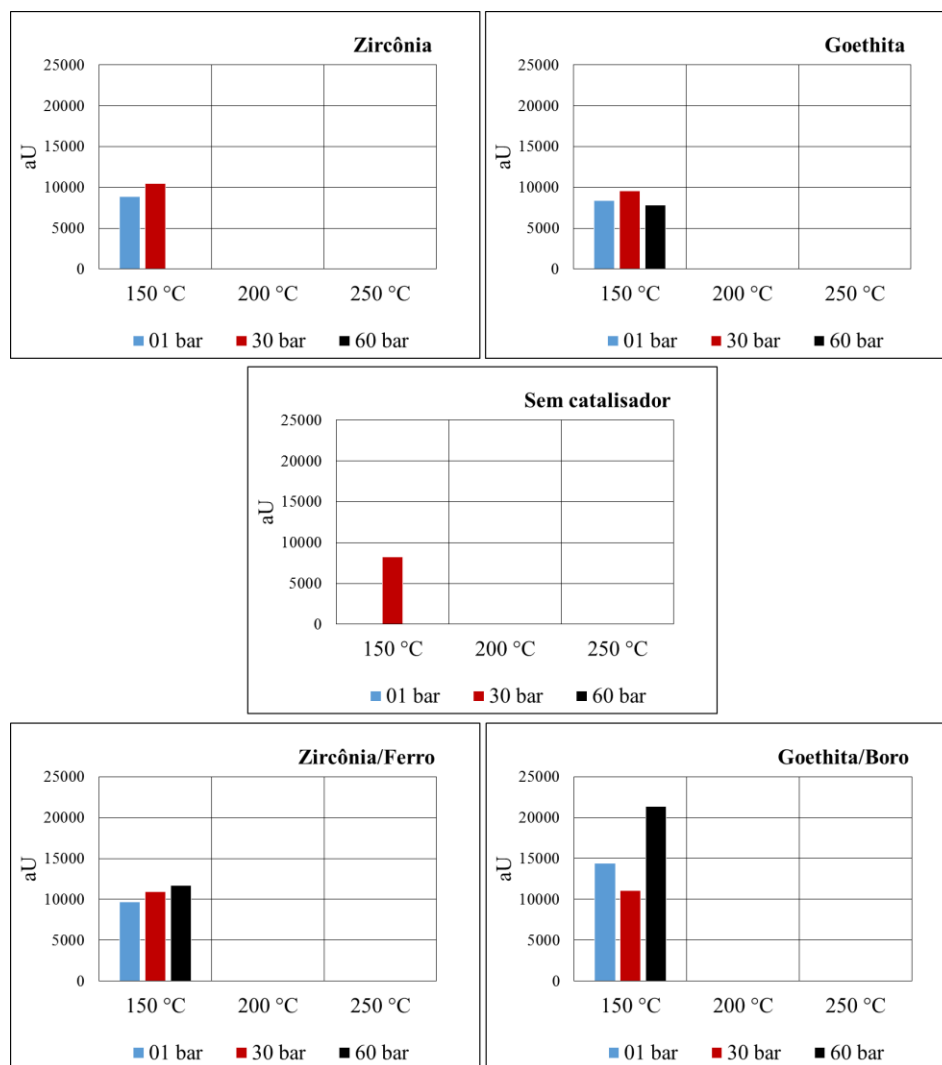


Figura 24 - Comportamento da substância não identificada H em função de pressão, temperatura e catalisadores.



Composto “I” e “J”

O composto “I” foi observado apenas em reações ocorridas a 250°C. O aumento da pressão interferiu diretamente no aumento da área do composto.

Como pode ser observado na Figura 25, em todos os tratamentos que foi identificado o composto “P”, na pressão inicial de 60 bar observaram-se os melhores resultados.

O tratamento com goethita levou à decomposição da substância quando submetida à pressão inicial de 60 bar. Por outro lado, a maior área do composto foi encontrada quando utilizada zircônia na pressão inicial de 60 bar.

Para o material goethita/boro, não foi observada a formação da substância “P”. Em contrapartida, o composto “J” foi observado apenas nos tratamentos realizados a 200°C com materiais catalíticos de goethita/boro.

Foi observada uma área de pico no tratamento submetido a 150°C e com pressão inicial de 60 bar sem catalisador.

Com o catalisador de goethita/boro, as reações efetuadas em pressões mais elevadas, 30 e 60 bar (T2P2) e (T2P3) apresentaram menor concentração para o composto “J”. Em reações com catalisadores de goethita, zircônia e zircônia/ferro não foi observada a formação desse composto (Figura 26).

Figura 25 - Comportamento da substância não identificada I em função de pressão, temperatura e catalisadores.

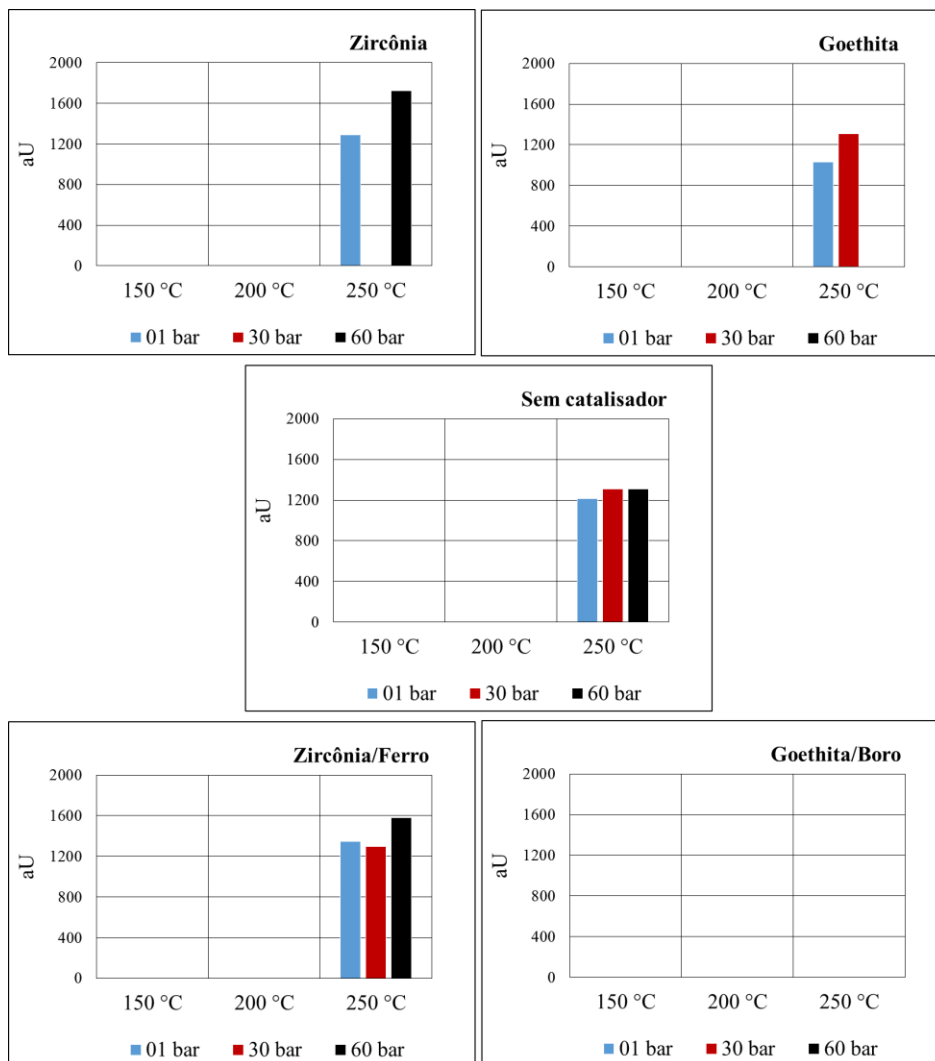
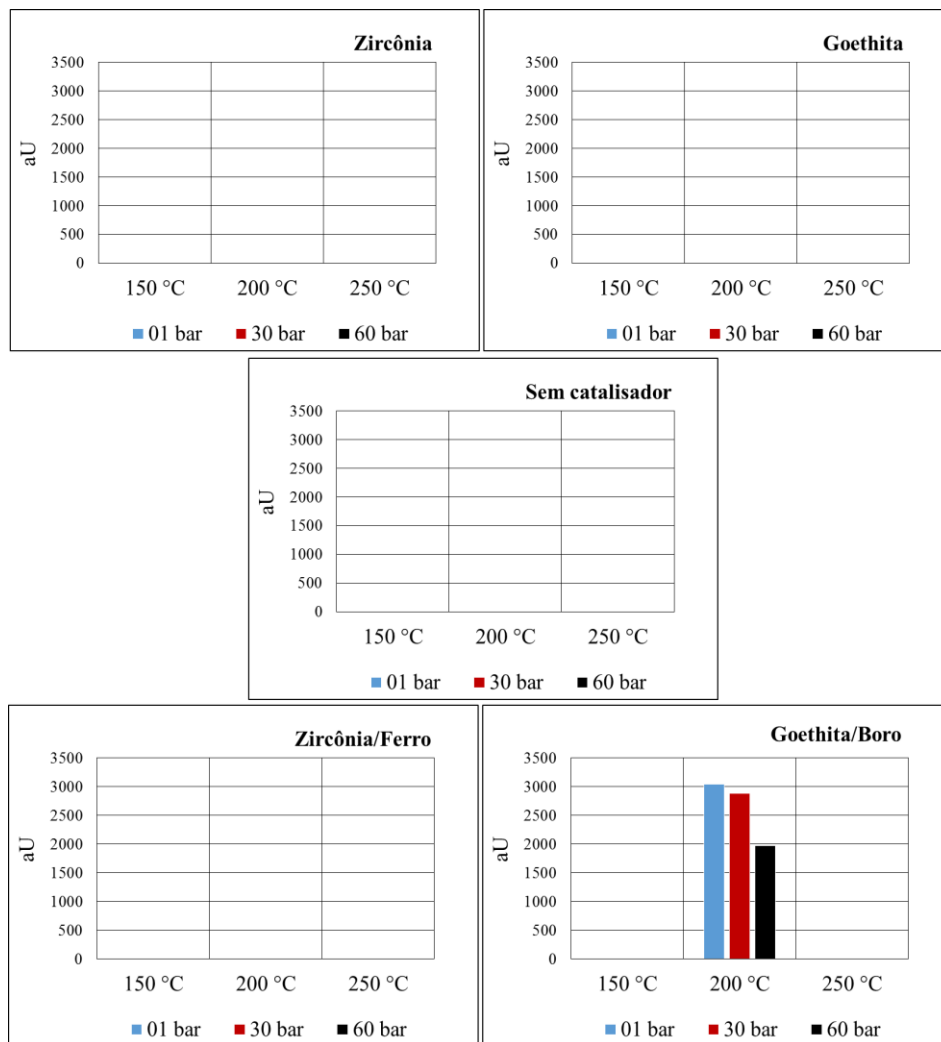


Figura 26 - Comportamento da substância não identificada J em função de pressão, temperatura e catalisadores.



6 CONCLUSÕES

As condições de temperatura e pressão para conseguir atingir uma condição subcrítica da água foi obtida por meio da metodologia utilizada, demonstrado por comparação no diagrama de fases da água.

Os catalisadores não mostraram nenhuma influência em alterar as condições termofísicas da água subcrítica, durante o tempo de reação. Nenhuma mudança abrupta de temperatura e pressão causada pelos materiais catalíticos foi encontrada.

Os catalisadores testados mostraram comportamentos diferentes nos perfis dos compostos gerados, de acordo com os resultados obtidos por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

Os catalisadores goethita e goethita/boro mostraram ser mais influentes em reações sob condições hidrotérmicas, tanto na formação ou na decomposição de compostos analisados em relação aos materiais de zircônia. Contudo, estudos detalhados devem ser realizados, focando no modo de ação desses catalisadores, para direcionar a reação de conversão hidrotérmica para os produtos desejados.

REFERÊNCIAS

ABREU, A. L. de et al. Natural goethite reduced with dithionite: Evaluation of the reduction process by XANES and Mössbauer spectroscopy and application of the catalyst in the oxidation of model organic compounds. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdã, v. 356, p. 128–136, Jan. 2012.

BARBIER, J. et al. Hydrothermal conversion of lignin compounds. A detailed study of fragmentation and condensation reaction pathways. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 46, p. 479–491, Aug. 2012.

BEELAERTS, C. **Coffee trade: a basic lesson on the economics of the price of coffee**. 2011. Disponível em:
<<http://gcrmag.com/economics/view/coffeenomics>>. Acesso em: 22 abr. 2016

BOBLETER, O. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. **Progress in Polymer Science**, Innsbruck, v. 19, n. 5, p. 797–841, 1994.

BRIDGWATER, A. V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 30, n. 12, p. 1479–1493, Dec. 1999.

BRUNNER, G. Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes. **Journal of Supercritical Fluids**, Amsterdã, v. 47, n. 3, p. 373–381, 2009.

CASAL, S.; BEATRIZ OLIVEIRA, M.; FERREIRA, M. A. HPLC/diode-array applied to the thermal degradation of trigonelline, nicotinic acid and caffeine in coffee. **Food Chemistry**, Oxford, v. 68, n. 4, p. 481–485, 2000.

CASCI, J. L.; LOK, C. M.; SHANNON, M. D. Fischer-Tropsch catalysis: the basis for an emerging industry with origins in the early 20th Century. **Catalysis Today**, Amsterdã, v. 145, n. 1-2, p. 38–44, Apr. 2009.

CHUAH, G. K. An investigation into the preparation of high surface area zirconia. **Catalysis Today**, Amsterdã, v. 49, n. 1-3, p. 131–139, 1999.

CORMA CANOS, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. **Chemical Reviews**, Washington, v. 107, n. 6, p. 2411–2502, Jan. 2007.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. 2nd. ed. **The Iron Oxides**: structure, properties, reactions, occurrences and uses. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

FECHETE, I.; WANG, Y.; VÉDRINE, J. C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, Amsterdã, v. 189, n. 1, p. 2–27, May 2012.

GUIMARÃES, I. R. et al. Modified goethites as catalyst for oxidation of quinoline: Evidence of heterogeneous Fenton process. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdã, v. 347, n. 1, p. 89–93, June 2008.

HE, W. et al. Application of hydrothermal reaction in resource recovery of organic wastes. **Resources, Conservation and Recycling**, Amsterdã, v. 52, n. 5, p. 691–699, 2008.

KANG, S. et al. Hydrothermal conversion of lignin: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 27, p. 546–558, Aug. 2013.

LACHOS-PEREZ, D. et al. Subcritical water hydrolysis of sugarcane bagasse: an approach on solid residues characterization. **Journal of Supercritical Fluids**, Amsterdã, v. 108, p. 69–78, 2016.

LÓPEZ, D. et al. Heterogeneous catalytic upgrading of biocrude oil produced by hydrothermal liquefaction of microalgae: state of the art and own experiments. **Fuel Processing Technology**, Amsterdã, v. 148, p. 117–127, 2016.

MARIA, C. A. B. de; MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L. C. Componentes voláteis do café torrado. Parte I: compostos heterocíclicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 2, p. 209–217, 1999.

MOHAN, M.; BANERJEE, T.; GOUD, V. V. Bioresource Technology Hydrolysis of bamboo biomass by subcritical water treatment. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 191, p. 244–252, May 2015.

MONTEIRO, M. C.; TRUGO, L. C. Determinação de compostos bioativos em amostras comerciais de café torrado. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 4, p. 637–641, abr. 2005.

OLIVEIRA, C. F. et al. Esterification of oleic acid with ethanol by 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdã, v. 372, n. 2, p. 153–161, 2010.

ORTIZ DE LA PLATA, G. B.; ALFANO, O. M.; CASSANO, A. E. 2-Chlorophenol degradation via photo Fenton reaction employing zero valent iron nanoparticles. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Lausana, v. 233, p. 53–59, Fev. 2012.

PANDEY, A. et al. Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses. **Biochemical Engineering Journal**, Amsterdã, v. 6, n. 2, p. 153–162, June 2000.

PETERSON, A. A. et al. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. **Energy & Environmental Science**, Cambridge, v. 1, n. 1, p. 32, July 2008.

SCHNITZLER, E. et al. Thermoanalytical study of purine derivatives compounds. **Eletica Quimica**, Ponta Grossa, v. 29, n. 1, p. 71–78, 2004.

SERIKAWA, R. M. Wet electrolytic oxidation of organic sludge. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdã, v. 146, n. 3, p. 646–651, May 2007.

SIERRA-PALLARES, J.; SANTIAGO-CASADO, P.; CASTRO, F. Numerical modelling of supercritical submerged water jets in a subcritical co-flow. **Journal of Supercritical Fluids**, Amsterdã, v. 65, p. 45–53, Feb. 2012.

STADLER, R. H. et al. Alkylpyridiniums. 1. Formation in model systems via thermal degradation of trigonelline. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 50, n. 5, p. 1192–1199, Feb. 2002.

SUN, G. et al. Ruthenium catalysts supported on high-surface-area zirconia for the catalytic wet oxidation of N,N-dimethyl formamide. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdã, v. 156, n. 1-3, p. 335–341, Feb. 2008.

TOOR, S. S.; ROSENDAHL, L.; RUDOLF, A. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. **Energy**, Oxford, v. 36, n. 5, p. 2328–2342, Mar. 2011.

TSAI, W. T.; LIU, S. C. Effect of temperature on thermochemical property and true density of torrefied coffee residue. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdã, v. 102, p. 47–52, Apr. 2013.

YOKOYAMA, S. et al. Direct liquefaction of wood by catalyst and water. **Liquid Fuels Technology**, Tokyo, v. 2, n. 2, p. 155–163, jan. 1984.