

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**NATHALYA KOSINSKI LIMA**

**DETERMINAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS  
(COVs) DO BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE RÁPIDA POR HEADSPACE CG-  
DIC**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**CURITIBA**

**2017**

**NATHALYA KOSINSKI LIMA**

**DETERMINAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS  
(VOCs) DO BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE RÁPIDA POR HEADSPACE CG-  
DIC**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Área de concentração: Química Orgânica.

**Orientador:** Prof<sup>o</sup> Dr. Palimécio G. Guerrero Jr.

**Coorientador:** Dr. Fabrício Augusto Hansel.

**CURITIBA**

**2017**

---

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação**

---

L732d Lima, Nathalya Kosinski  
2017 Determinação dos compostos orgânicos voláteis (COVs)  
do bio-óleo de pirólise rápida por headspace CGDIC  
/ Nathalya Kosinski Lima.-- 2017.  
64 f.: il.; 30 cm.

Texto em português com resumo em inglês.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica  
Federal do Paraná. Programa de Pós Graduação em Química,  
Curitiba, 2017.  
Bibliografia: p. 51-56.

1. Químicas - Dissertações. 2. Evaporação - Técnica.  
3. Compostos orgânicos voláteis. 4. Biocombustíveis.  
I. Guerrero Junior, Palimécio Gimenes. II. Hansel, Fabrício  
Augusto. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
- Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDD: Ed. 22 -- 540

---

**Biblioteca Ecoville da UTFPR, Câmpus Curitiba**



## **TERMO DE APROVAÇÃO**

Título da Dissertação nº 004

**DETERMINAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COVS) DO BIO-  
ÓLEO DE PIRÓLISE RÁPIDA POR HEADSPACE CG-DIC**

Por

**NATHALYA KOSINSKI LIMA**

Dissertação apresentada às 09 horas do dia 10 de março de 2017, como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, na área de concentração Química Orgânica, linha de pesquisa Fontes Renováveis E Produtos Naturais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

### **Banca examinadora:**

---

Prof. Dr. Palimécio Gimenes Guerrero Junior (Orientador)  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR

---

Dr. Fabricio Augusto Hansel (Coorientador)  
EMBRAPA

---

Dr. André Romualdo Lopes  
Universidade Federal do Paraná – UFPR

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cristiane Pelissão  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR

---

Dr<sup>a</sup> Patrícia Raquel Silva Zanoni  
EMBRAPA

Visto da Coordenação:

---

Prof. Dr. Fernando Molin  
Coordenador do PPGQ

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por sempre iluminar meu caminho e me abençoar nos estudos.

Aos professores do Programa pelo incentivo e ensinamento.

Aos meus pais pela paciência e por compreenderem minha ausência durante o tempo de mestrado.

Ao meu marido Rodrigo Weiss pela atenção, carinho e companheirismo.

Ao meu orientador Palimécio Gimenes Guerrero Jr., pela orientação desta pesquisa, pelos momentos de aprendizado, pela confiança, auxílio e parceria.

Ao meu coorientador Fabrício Augusto Hansel, pelo apoio, pela paciência e incentivo.

Aos meus amigos Alexandro Gregori, Aluana Schleder, Fellipe Miranda e Nicole de Lara, pelas conversas e momentos de diversões.

Aos meus amigos do mestrado Michele Dias e Adson Soares da Silva pela ajuda nas disciplinas e no trabalho do mestrado, pela paciência, pelo incentivo e pela amizade.

Ao Químico e colega André Romualdo, pelo apoio e pela disponibilidade em me ajudar durante as análises, o que possibilitaram a realização do trabalho.

Ao professor Carlos Itsuo Yamamoto pela confiança, pelo incentivo e a toda sua equipe do LACAUT (Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos).

À toda equipe da Embrapa Floresta pela oportunidade e pela realização do trabalho.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná pela formação.

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê”.*  
*(Arthur Schopenhauer)*

LIMA, Nathalya Kosinski. **DETERMINAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COVs) DO BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE RÁPIDA POR HEADSPACE CG-DIC**. 2017. 64 f. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós Graduação em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

## RESUMO

Atualmente o interesse no bio-óleo para geração de energia e para produção de insumos químicos vem crescendo. O bio-óleo produzido a partir da pirólise rápida de biomassa gera compostos químicos de grande valor agregado para indústria química. Os compostos orgânicos voláteis (COVs) provenientes do bio-óleo como metanol, etanol, acetona, ácido acético e furfural podem ser recuperados e comercializados. A determinação e a quantificação dos COVs são realizadas por cromatografia gasosa. No entanto, os COVs do bio-óleo não podem ser caracterizados diretamente por cromatografia gasosa, pois o bio-óleo é uma matriz complexa e necessita de várias etapas de preparação de amostra. Este problema pode ser diminuído aplicando a técnica de headspace de evaporação completa (HS-EC), juntamente com a análise por cromatografia gasosa (CG). Este trabalho apresenta um método simples e rápido, com necessidade mínima de preparação de amostra, desenvolvido para caracterizar metanol, etanol, acetona, ácido acético e furfural em amostras de bio-óleo por HS/EC-CG/DIC. O método utiliza 4  $\mu\text{L}$  de amostra de bio-óleo em um frasco de headspace (20 mL), o tempo de evaporação completa para os compostos foi atingido em 7 minutos a 90 °C. Os compostos foram detectados e quantificados com um detector de ionização de chama e curvas analíticas externas. Os resultados mostraram que o método pode ser aplicado para determinar os COVs do bio-óleo. Os limites de detecção variaram de 0,13 a 0,16  $\mu\text{g}$  entre os compostos. O método mostrou uma excelente exatidão avaliada pelo teste de recuperação, onde os valores encontrados para o metanol, etanol, acetona e ácido acético foram respectivamente 100,9%, 99,2%, 92,8%, e 104,3%. A recuperação do furfural foi baixa, cerca de 74,3%, provavelmente devido à polimerização do composto com componentes fenólicos do bio-óleo. O composto orgânico volátil de maior concentração na amostra de bio-óleo foi o ácido acético com 11,13%, seguido de metanol com 0,39%, etanol 0,26%, acetona 0,04% e furfural 0,01%.

**Palavras-chave:** Técnica de evaporação completa, compostos orgânicos voláteis, bio-óleo.

LIMA, Nathalya Kosinski. **DETERMINATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS (VOCs) IN FAST PYROLYSIS BIO-OIL USING HEADSPACE GC-FID**. 2017. 64 f. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

## ABSTRACT

The current growing of bio-oil interest for power generation and production of chemical inputs does the bio-oil from the fast pyrolysis of biomass an interesting raw material for chemical compounds of great value. The volatile organic compounds (VOCs) of bio-oil as methanol, ethanol, acetone, acetic acid and furfural can be recovered and marketed. The determination and quantification of VOCs are performed by gas chromatography, but VOCs bio-oil cannot be characterized directly by gas chromatography, as the bio-oil is a complex matrix, and requires several sample preparation steps. This problem can be solved by full evaporation headspace (HS/FE) and gas chromatography (GC) analysis. This paper presents a simple and rapid method to characterize methanol, ethanol, acetone, acetic acid and furfural in samples of bio-oil by HS/FE-GC. The method uses 4  $\mu$ L sample of bio-oil in a headspace vial (22 mL), the time for complete evaporation of the compounds was 7 minutes at 90 °C, and detection and quantification was performed by a flame ionization detector using external analytical curves. The results showed that the method can be applied for determining VOCs of bio-oil, detection limits ranged from 0.13 to 0.16  $\mu$ g of the compounds. The method showed excellent accuracy with the following recoveries: methanol (100.9%), ethanol (99.2%), acetone (92.8%) and acetic acid (104.3%). Furfural recovery was low, about 74.3% and it was associated to polymerization with phenolic the compound of bio-oil. The major volatile organic compound was acetic acid with 11.13%, followed by methanol with 0.39%, 0.26% ethanol, 0.04% acetone and 0.01% furfural.

**Keywords:** Full evaporation technique, volatile organic compounds, bio-oil.



**LISTA DE TABELAS**

|   |    |
|---|----|
| TABELA 1 – RENDIMENTOS TÍPICOS OBTIDOS PARA DIVERSOS TIPOS DE PIRÓLISE.....   | 17 |
| TABELA 2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA REPRESENTATIVA DOS COMPOSTOS DO BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE RÁPIDA.....                                  | 21 |
| TABELA 3 – PROPRIEDADES DO BIO-ÓLEO E ÓLEO DERIVADO DO PETRÓLEO.....  | 22 |
| TABELA 4 – PROGRAMAÇÕES PARA O HEADSPACE. ....  | 34 |
| TABELA 5 – CONCENTRAÇÕES DAS SOLUÇÕES PADRÃO.....   | 36 |
| TABELA 6 – RESULTADOS PARA OS COMPOSTOS UTILIZANDO CCD .....  | 40 |
| TABELA 7 – VALORES DAS MÉDIAS E DOS DESVIOS PADRÃO ( $\sigma$ ) DAS INTENSIDADES DOS PICOS EM RELAÇÃO AO TEMPO.....             | 41 |
| TABELA 8 – VALORES DAS MÉDIAS E DOS DESVIOS PADRÃO ( $\sigma$ ) DAS INTENSIDADES DOS PICOS EM RELAÇÃO AO VOLUME DE AMOSTRA..... | 45 |
| TABELA 9 – RESULTADOS DE QUANTIFICAÇÃO DOS COVs DO BIO-ÓLEO ....  | 46 |
| TABELA 10 – RESULTADOS DAS RECUPERAÇÕES (%) PARA METANOL, ETANOL, ACETONA, ÁCIDO ACÉTICO E FURFURAL .....                       | 46 |
| TABELA 11 – RESULTADOS DE CONCENTRAÇÃO DOS COVS DO BIO-ÓLEO.  | 49 |

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| FIGURA 1 – Representação das ligações de hidrogênio da celulose .....   | 15 |
| FIGURA 2 – Precursores básicos na formação da molécula de lignina. ....   | 16 |
| FIGURA 3 – Principais unidades aromáticas presentes na molécula de lignina .....  | 16 |
| FIGURA 4 – Representação do processo de pirólise rápida. ....   | 19 |
| FIGURA 5 – Formação do levoglusan durante a pirólise. ....  | 20 |
| FIGURA 6 – Reação do furfural com o fenol .....   | 20 |
| FIGURA 7 – Fases do HS/E.....   | 25 |
| FIGURA 8 – Esquema do HS/D. ....  | 26 |
| FIGURA 9 – Processo de extração por HS/MEFS .....   | 28 |
| FIGURA 10 – Esquema da análise por HS/EC .....  | 29 |
| FIGURA 11 – Planejamento experimental facial evaporação completa dos COVs...33  |    |
| FIGURA 12 – Cromatograma dos COVs do bio-óleo, separação utilizando coluna<br>624UI. PD1, PD2, PD3, PD4 e PD5: compostos desconhecidos..... | 38 |
| FIGURA 13 – Cromatograma da mistura dos padrões.....  | 39 |
| FIGURA 14 – Volatilização dos COVs do bio-óleo, com relação ao tempo de<br>incubação no headspace a 90 °C . ....                            | 41 |
| FIGURA 15 – Efeito do volume de bio-óleo para os compostos metanol e etanol (A);<br>acetona, PD1 e PD2 (B); furfural (C).....               | 44 |
| FIGURA 16 – Efeito do volume de bio-óleo para o ácido acético (A); relação<br>linear para o ácido acético (B).....                          | 45 |
| FIGURA 17 – Polimerização do furfural .....   | 47 |
| FIGURA 18 – Reação do furfural com compostos fenólicos .....  | 48 |
| FIGURA 19 – Cromatograma do bio-óleo:DMSO utilizando a coluna NST 70 .....  | 59 |
| FIGURA 20 – Cromatograma do bio-óleo:DMSO utilizando a coluna DB 5-HT .....   | 59 |
| FIGURA 21 – Cromatograma do bio-óleo:DMSO utilizando a coluna NST 100 .....   | 60 |
| FIGURA 22 – Cromatograma do bio-óleo:DMSO utilizando a coluna DB 17 MS .....  | 60 |
| FIGURA 23 – Cromatograma do bio-óleo:DMSO utilizando a coluna DB 225 MS....   | 61 |
| FIGURA 24 – Cromatograma do bio-óleo:DMSO utilizando a coluna 624 UI.....   | 62 |
| FIGURA 25 – Cromatograma do bio-óleo puro (A), e do bio-óleo:DMSO (B) .....   | 63 |
| FIGURA 26 – Comparação do bio-óleo puro (linha vermelha) e do bio-óleo:DMSO<br>(linha preta). ....  | 64 |

**LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES**

|                |   |
|----------------|---|
| <b>CG</b>      | Cromatografia Gasosa                        |
| <b>°C</b>      | Graus Celsius                               |
| <b>DIC</b>     | Detector por ionização de chama             |
| <b>EMBRAPA</b> | Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária |
| <b>min</b>     | Minuto                                      |
| <b>mL</b>      | Mililitro                                   |
| <b>h</b>       | Hora  |
| <b>µL</b>      | Microlitro                                  |
| <b>µg</b>      | Micrograma                                  |
| <b>Ton</b>     | Tonelada                                    |
| <b>HS</b>      | Headspace                                   |
| <b>EC</b>      | Evaporação completa                         |
| <b>HS-E</b>    | Headspace estático                          |
| <b>HS-D</b>    | Headspace dinâmico                          |
| <b>HS-MEFS</b> | Headspace de micro extração em fase sólida  |
| <b>COVs</b>    | Compostos orgânicos voláteis                |
| <b>CCD</b>     | Central composite design                    |
| <b>TR</b>      | Tempo de retenção                           |

## SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO .....   | 12 |
| 2 OBJETIVOS .....  | 14 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL.....  | 14 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....  | 14 |
| 3 CONTEXTUALIZAÇÃO TEÓRICA .....   | 15 |
| 3.1 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA .....   | 15 |
| 3.2 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA PARA OBTENÇÃO DO BIO-ÓLEO.....  | 17 |
| 3.3 BIO-ÓLEO .....   | 21 |
| 3.4 TÉCNICAS DE HEADSPACE .....  | 24 |
| 3.4.1 Headspace Estático (HS/E).....   | 24 |
| 3.4.2 Headspace Dinâmico (HSD) .....   | 26 |
| 3.4.3 Headspace Micro Extração em Fase Sólida (HS/MEFS) .....  | 27 |
| 3.4.4 Headspace Evaporação Completa (HS/EC).....   | 29 |
| 3.4.5 Headspace Evaporação Completa (HS/EC) e o uso da técnica na<br>determinação dos compostos orgânicos voláteis ..... | 30 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS.....   | 32 |
| 4.1 AMOSTRA.....   | 32 |
| 4.2 MÉTODOS ANALÍTICOS .....   | 32 |
| 4.2.1 Caracterização do bio-óleo por HS-EC/CG-DIC.....   | 32 |
| 4.2.2 Investigação da temperatura e tempo na volatilização no headspace .....  | 33 |
| 4.2.3 Otimização do tempo de volatilização no headspace.....   | 34 |
| 4.2.4 Volume de amostra .....  | 35 |
| 4.2.5 Curva analítica.....   | 35 |
| 4.2.6 Recuperação .....  | 36 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....  | 38 |
| 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO POR HS/EC-CG/DIC .....  | 38 |
| 5.2 INVESTIGAÇÃO DA TEMPERATURA E TEMPO NA VOLATILIZAÇÃO<br>NO HEADSPACE .....   | 39 |
| 5.3 OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE VOLATILIZAÇÃO NO HEADSPACE .....  | 40 |
| 5.4 VOLUME DE AMOSTRA.....   | 43 |
| 5.5 QUANTIFICAÇÃO .....  | 45 |
| 5.6 RECUPERAÇÃO.....   | 46 |
| 5.7 ANÁLISE QUANTITATIVA DO BIO-ÓLEO.....  | 48 |
| 6 CONCLUSÃO.....   | 50 |
| REFERÊNCIAS.....   | 51 |
| APÊNDICES.....   | 57 |
| APÊNDICES A - Comparações entre colunas cromatográficas para análise<br>dos COVs do bio-óleo .....                       | 57 |
| APÊNDICES B - Otimização das condições da análise cromatográfica e de<br>solvente .....                                  | 58 |
| APÊNDICES C - .....  | 58 |

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de tecnologias para o uso da biomassa vegetal para a produção de combustíveis líquidos e obtenção de novos insumos vem crescendo atualmente. Entre as tecnologias existentes, a pirólise rápida vem ganhando destaque na obtenção do bio-óleo, e na produção de compostos orgânicos voláteis (COVs) para indústria química (GÓMEZ et al., 2009).

A pirólise rápida é um processo onde ocorre a degradação térmica da biomassa em ausência de oxigênio, em temperaturas moderadas (500-550 °C), com curtos tempos de residências de vapores e elevadas taxas de aquecimento, formando produtos em três frações: sólida (cinzas e carbono), líquida (bio-óleo) e gasosa (gás de síntese). O bio-óleo formado é composto por uma mistura complexa de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, contendo os seguintes grupos funcionais: aldeídos, ácidos carboxílicos, cetonas, fenóis e álcoois (MESA et al., 2003).

A recuperação e aplicações de alguns compostos orgânicos oriundos do bio-óleo vem sendo estudada para produção de energia e na formulação de resinas fenol-formaldeído. Além disso, componentes do bio-óleo podem ser aplicados na produção de fertilizantes nitrogenados e recuperações dos ácidos carboxílicos na forma de sais. Merece destaque a utilização do furfural como solvente na indústria petroquímica e o eugenol como expectorante e antisséptico. O siringol e o siringaldeído utilizado na indústria alimentícia e na fabricação de solventes orgânicos (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004; GÓMEZ et al., 2009).

No Brasil, o processo de pirólise rápida vem sendo estudado em unidades de escala piloto na forma de testes para pesquisa e desenvolvimento da tecnologia. O aproveitamento da biomassa seja na forma de resíduos ou de cavacos de madeira de eucalipto é a principal matéria prima do processo para os compostos orgânicos voláteis como metanol, etanol, gás hidrogênio, gás metano e outros hidrocarbonetos (GÓMEZ et al., 2009).

A composição do bio-óleo obtido da biomassa de diferentes madeiras, mostram que os compostos orgânicos predominantes são formaldeído, acetaldeído, metanol, metanoato de metila, acetato de metila, acetona, etanol, furano e 2,3-butanodiona (WINDT; AZEEZ; MEIER, 2013).

Os compostos orgânicos voláteis que permanecem na fase aquosa do bio-óleo formada durante a pirólise possuem grande valor agregado, por isso a importância da caracterização e sua quantificação no bio-óleo (GÓMEZ et al., 2009; RODRIGUES et al., 2011; MEIER; WINDT, 2014).

A determinação e a quantificação dos compostos orgânicos voláteis do bio-óleo por cromatografia gasosa (CG) com detector de ionização de chama (DIC) necessitam de técnicas de preparação de amostra devido à complexidade da composição (compostos com massa molecular e propriedades físico-químicas distintas) e não pode ser aplicada diretamente no CG. A técnica de amostragem por headspace é uma interessante alternativa, pois pode minimizar o problema para análise da matriz complexa do bio-óleo (WINDT; AZEEZ; MEIER, 2013).

A técnica de headspace (HS) é utilizada para analisar compostos através do vapor desprendido do analito. A grande vantagem dessa técnica é que ela é de fácil operação, possui grande sensibilidade e a amostra não precisa de tratamento (WINDT; AZEEZ; MEIER, 2013; VALENTE; AUGUSTO, 2000).

Nesse trabalho foi desenvolvida uma metodologia de headspace de evaporação completa (HS/EC) aplicada na quantificação dos compostos orgânicos voláteis como metanol, etanol, acetona, ácido acético e furfural, do bio-óleo obtido de pirólise rápida da biomassa de finos de eucaliptos.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Identificar e quantificar os compostos orgânicos voláteis (COVs): metanol, etanol, ácido acético, acetona e furfural, do bio-óleo provindo de pirólise rápida da biomassa de eucaliptos, por HS/EC-CG/DIC.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver uma metodologia de headspace para análises de compostos orgânicos voláteis presentes no bio-óleo provindo da pirólise rápida da biomassa de eucaliptos, por HS/EC-CG/DIC;
- Investigar a influência do tempo e temperatura na técnica de headspace por EC, utilizando CCD (central composite design);
- Quantificar os COVs (metanol, etanol, ácido acético, acetona e furfural) do bio-óleo por HS/EC-CG/DIC.

### 3 CONTEXTUALIZAÇÃO TEÓRICA

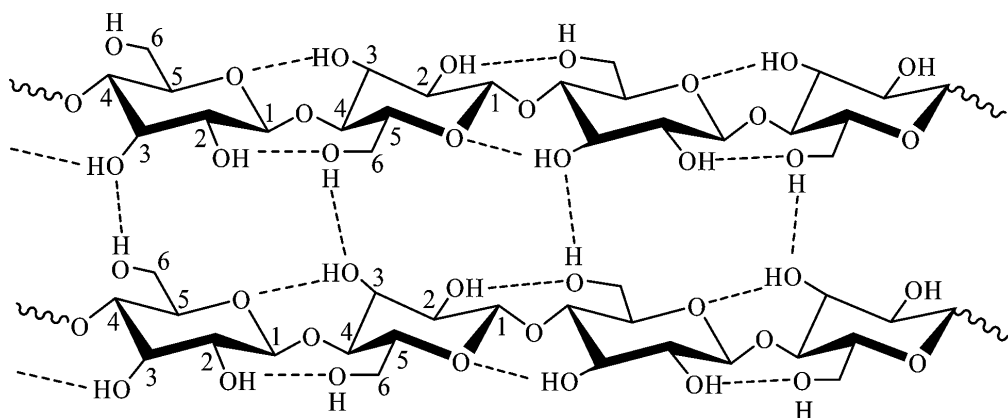
#### 3.1 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Biomassa é considerada fonte de bioenergia, ou seja, é qualquer matéria de origem vegetal que possa ser processada para fornecer energia. Como por exemplo: carvão vegetal, resíduos agropecuários e agrofloretais (SILVA, 2010).

A composição da biomassa lignocelulósica é basicamente formada por três grandes polímeros: celulose, hemicelulose e lignina. Além desses principais polímeros também são encontradas outras substâncias como os extrativos (PASTORE, 2004).

A celulose é um polissacarídeo formado pela união de  $\beta$ -glicose, pelas ligações  $\beta$ -(1-4) glicosídicas. A ligação de duas moléculas de glicose libera uma molécula de água e formam uma unidade de celobiose, e assim sucessivamente para formar a celulose (GLASSER; KELLY, 1985).

A celulose é encontrada na forma cristalina e possui grande resistência ao ataque químico e à degradação, devido a sua alta massa molecular. As cadeias longas e lineares, chamadas de fibras celulósicas, são formadas pelas ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas dos monômeros de glicose como apresenta a Figura 1 (BIERMANN, 1996).

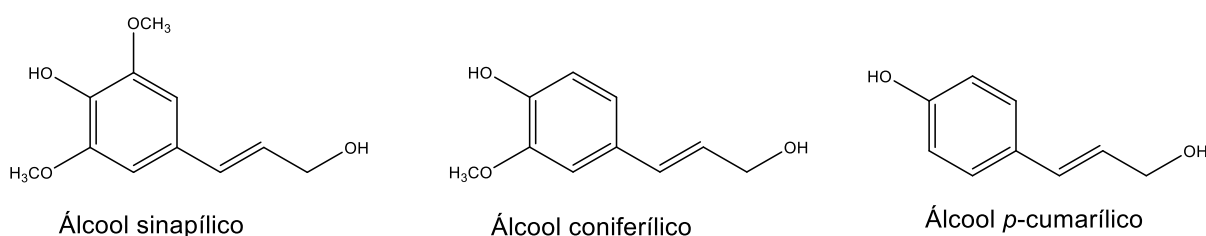


**Figura 1 - Representação das ligações de hidrogênio da celulose.**  
**Fonte: Adaptado de Lu; Xu; Wang, 2014.**



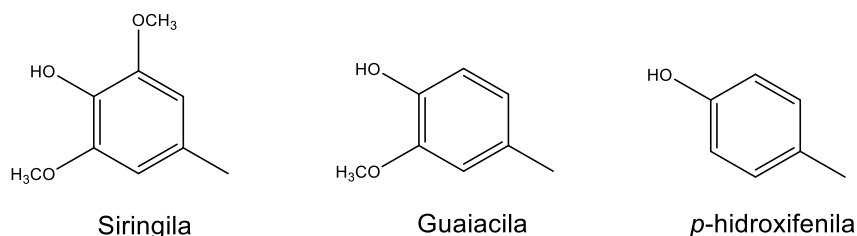
As hemiceluloses são heteropolissacarídeos complexos formadas pela união de vários polímeros de pentose (xilose e arabinose), hexoses (glicose, manose e galactose), ácidos urônicos e grupos acetila e estão ligadas à superfície da celulose, impedindo o contato entre as microfibrilas (BIERMANN, 1996). As hemiceluloses ao contrário da celulose são polissacarídeos flexíveis de menor peso molecular, apresentando baixo grau de polimerização (FENGEL; WEGENER, 1989).

A lignina é um polímero fenólico, constituído de três unidades diferentes de fenilpropanos: o álcool sinapílico, o coniferílico e o álcool *p*-cumarílico (Figura 2). Possui estrutura tridimensional, altamente complexa e de massa molecular alta (BIERMANN, 1996).



**Figura 2 - Precursores básicos na formação da molécula de lignina.**

As ligninas são classificadas de acordo com seus precursores como apresenta a Figura 3. A lignina guaiacila, produzida pela polimerização do álcool coniferílico; a lignina guaiacila-siringila, é um copolímero dos álcoois sinapílico e coniferílico; a lignina siringila-guaiacila-*p*-hidroxifenila, formada a partir dos álcoois sinapílico, coniferílico e *p*-cumarílico respectivamente (FENGEL; WEGENER, 1989).



**Figura 3 - Principais unidades aromáticas presentes na molécula de lignina.**

Os denominados componentes extrativos são substâncias químicas presentes na biomassa, em proporção minoritária. Esses compostos podem ser extraídos usando solventes polares (água e álcoois) ou apolares (tolueno e hexano).

Os compostos extrativos são representados pelos terpenos, alcalóides, compostos fenólicos, açúcares e óleos essenciais (MOHAN et al. 2006).

### 3.2 PIRÓLISE RÁPIDA DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA PARA OBTENÇÃO DO BIO-ÓLEO

A pirólise é o processo de degradação térmica da biomassa em ausência de oxigênio, formando produtos na fase sólida, líquida e gasosa (ALMEIDA, 2008; GÓMEZ et al., 2009; ROCHA, PEREZ, CORTEZ, 2004).

A fase sólida consiste em cinzas e carbono (carvão vegetal). Na fase líquida também chamada de líquido de pirólise, líquido pirolenhoso ou licor pirolenhoso, na qual são encontrados os compostos majoritários: ácido acético, ácido fórmico, metanol, etanol, acetona, álcoois superiores, acetato de etila, acetaldeídos, água e uma mistura complexa de compostos de elevada massa molecular. Já a fase gasosa é composta basicamente por H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO (ROCHA; PEREZ; CORTEZ, 2004).

Para aumentar a eficiência e controlar os produtos obtidos no processo da pirólise, são ajustadas as variáveis de pressão, taxa de aquecimento, tempo de residência, e temperatura final. Dependendo das condições operacionais empregadas, a pirólise recebe diferentes denominações (BRIDGWATER, 2003), conforme mostra a Tabela 1.

**Tabela 1 - Rendimentos típicos obtidos para diferentes processos de pirólise.**

| Processo                      | Condições operacionais  | Líquido | Sólido | Gás |
|-------------------------------|---|---------|--------|-----|
|                               |   | (%)     | (%)    | (%) |
| Pirólise lenta (Carbonização) | Temperatura baixa (400 °C)<br>Tempo de residência: horas/dias<br>Taxa de aquecimento: baixa                     | 30      | 35     | 35  |
| Pirólise rápida               | Temperatura moderada (500 °C)<br>Tempo de residência dos vapores baixo < 5 s<br>Taxa de aquecimento: muito alta | 75      | 12     | 13  |
| Pirólise tipo Gaseificação    | Temperatura elevada (800 °C)<br>Tempo de residência dos vapores: longo<br>Taxa de aquecimento: alta             | 5       | 10     | 85  |

**Fonte: Adaptado de Bridgwater, 2003.**

Quando a taxa de aquecimento e a temperatura são elevadas há um favorecimento da formação das porções voláteis. Por outro lado, quando o aquecimento é feito de forma gradual, são favorecidas as reações para formação das porções sólidas (carvão vegetal). A pressão é fundamental quando se deseja obter maior quantidade de frações sólidas, pois, o aumento da pressão no interior do reator pirolítico favorece as frações sólidas e reduz formação das frações gasosas (ROCHA; PEREZ; CORTEZ, 2004).

Na pirólise rápida, o tempo de residência dos vapores é de no máximo cinco segundos, assim o bio-óleo torna-se uma mistura de componentes altamente reativos, tendo os seguintes compostos químicos: álcoois alifáticos, cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos, fenóis, hidrocarbonetos saturados e alcenos. A presença desses compostos conduz às seguintes reações: condensação (fenóis reagindo com formaldeído), polimerização (alquila reagindo com vinila) e formação do acetal (carbonila e álcool) (MEIER; WINDT, 2014).

Segundo Bridgwater, Meier e Radlein (1999), o processo de pirólise rápida ocorre primeiramente com a secagem da biomassa, para aproximadamente 10% de umidade, minimizando a quantidade de água no produto líquido. Em seguida, a moagem da biomassa em torno de 2 mm para o leito fluidizado (reator de pirólise), depois a reação de pirólise, ocorre a separação do carvão vegetal em um ciclone, e por último em um sistema de recuperação e coleta de bio-óleo, onde ocorre a passagem dos gases pelo condensador. O sistema possui um duto de saída de gás, o qual é aproveitado no próprio processo como fonte de energia (Figura 4).

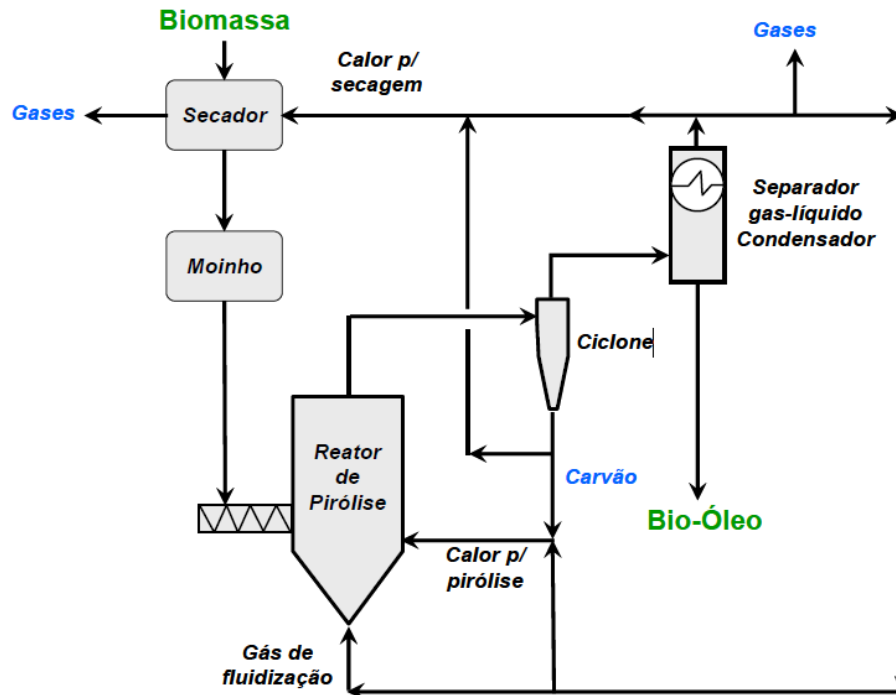


Figura 4 - Representação do processo de pirólise rápida.  
Fonte: Adaptado de Almeida, 2008.

O sistema de leito fluidizado utiliza uma corrente de nitrogênio quente para fluidizar a biomassa durante a pirólise no reator. Resistências elétricas aquecem o nitrogênio que fluidiza a biomassa. Em função da quantidade de nitrogênio alimentado, parte da biomassa entra em combustão e libera a energia necessária para a manutenção da temperatura interna do reator. Os gases não condensáveis produzidos na pirólise rápida são aproveitados como combustível na queima para aquecer o ar de fluidização durante o processo (KROHL, 2014).

Durante o processo de pirólise rápida da biomassa lignocelulósica, a celulose sofre alterações com o rompimento das ligações glicosídicas, formando os gases CO e CO<sub>2</sub>, além da água, carvão, oligossacarídeos e glicose. A glicose ( $\alpha$ -D-glucopiranosose) por ação do calor perde água de forma intramolecular, formando o anidro-açúcar chamado de levoglucosan (Figura 5). A degradação do levoglucosano gera os seguintes compostos: metil glioxal, hidróxi dimetil cetona, ácido acético, propilenoglicol, álcool isopropílico, etanol e metanol. Parte dos produtos da decomposição da celulose durante a pirólise encontra-se totalmente na fase aquosa (BRIDGWATER, 1996; DEMIRBAS, 2000; GUEDES et al., 2010; GÓMEZ et al., 2009).

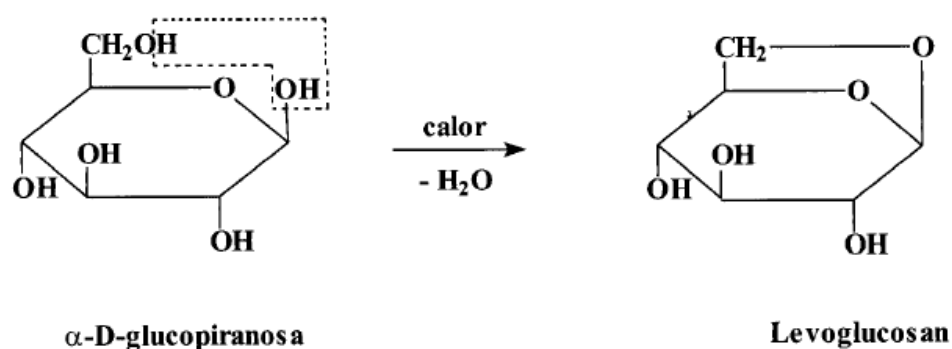


Figura 5 – Formação do levoglucosan durante a pirólise.

Fonte: Gómez et al., 2009.

A hemicelulose se decompõe em temperatura de 225 a 325 °C, sendo os produtos formados da sua decomposição são o furfural proveniente da desidratação da xilose, derivados de furanos, o ácido fórmico formado à partir de grupos carboxílicos do ácido urônico, o metanol a partir de grupos metoxilas e também do ácido urônico e o ácido acético. O produto furfural é instável e reage em meio ácido por reações de condensação com os componentes fenólicos do próprio bio-óleo, formando substâncias poliméricas viscosas, escuras e insolúveis em água (Figura 6, DEMIRBAS, 2000; GÓMEZ et al., 2009, GUEDES et al., 2010).

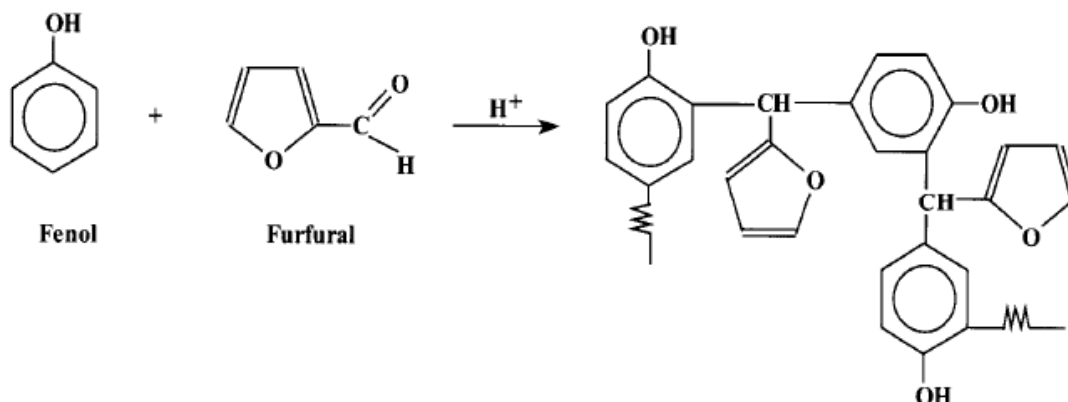


Figura 6 – Reação do furfural com o fenol formando substância polimérica.

Fonte: Gómez et al., 2009.

A pirólise da lignina provoca sua fragmentação em vários compostos aromáticos que contêm grupos funcionais como éteres, fenóis e álcoois. Também produz carvão (85% de rendimento) e gases. A mistura de compostos fenólicos é encontrada na fase oleosa enquanto outros compostos (água, metanol, ácido acético

e acetona) são encontrados na fase aquosa (DEMIRBAS, 2000; GÓMEZ et al., 2009).

No Brasil, as pesquisas de pirólise rápida de biomassa são recentes. A UNICAMP em parceria com a empresa BLOWARE trabalham na obtenção de bio-óleo a partir da tecnologia de reator de leito fluidizado borbulhante com capacidade de 200 kg/h de biomassa (GÓMEZ et al., 2009). A Universidade Federal de Uberlândia UFU, também adquiriu da empresa BLOWARE, uma unidade piloto de pirólise, projetada para produzir bio-óleo, carvão e extrato ácido, tendo a capacidade de processar 10 kg/h de biomassa (SANTANA, 2010). A empresa Suzano Papel e Celulose possui uma unidade de pirólise rápida instalada na Unidade Limeira (SP), com capacidade de 20 kg/h de biomassa, para obtenção dos produtos bio-óleo, carvão vegetal e extrato pirolenhoso a partir de resíduos da biomassa florestal (SANTI, 2016).

As plantas de pirólise rápida em operação no mundo, podem ser encontradas na Alemanha, Canadá, Estados Unidos, Finlândia e Holanda. Na Alemanha o processo chamado BtO (Biomass to Oil) foi desenvolvido pela empresa PYTEC, em uma planta com capacidade de 48 Ton/dia alimentada com resíduos florestais. A DYNAMOTIVE é uma empresa canadense que produz bio-óleo em um reator com leito fluidizado borbulhante. A empresa ENSYN, também do Canadá, tem 7 plantas de 50 ton/dia para a produção de bio-óleo para saborizantes da empresa RED ARROW, além de possuir plantas direcionadas para a produção de combustíveis. O Centro de Pesquisas Técnicas da Finlândia (VTT) desenvolve pesquisa para integração do bio-óleo em refinarias de petróleo. A BTG (Biomass Technology Group) é uma empresa holandesa que realiza pesquisas com pirólise rápida (GÓMEZ et al., 2009).

### 3.3 BIO-ÓLEO

O bio-óleo obtido da pirólise rápida apresenta coloração marrom escuro, com odor de fumaça característico. É formado por uma mistura complexa de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, contendo no geral os seguintes grupos

funcionais: aldeídos, ácidos carboxílicos, álcoois, cetonas e fenóis (MESA et al., 2003), possuindo uma parcela significativa de água (Tabela 2).

**Tabela 2 - Composição química representativa dos compostos do bio-óleo de pirólise rápida.**

| <b>COMPOSTOS</b>   | <b>MASSA (%)</b> |
|--|------------------|
| Água   | 20-30            |
| Fragmentos de lignina: lignina pirolítica insolúvel  | 15-30            |
| Aldeídos: formaldeídos, acetaldeído, hidroxiacetaldeído.   | 10-20            |
| Ácidos carboxílicos: fórmico, acético, propiônico, butírico, pentanóico, hexanóico, glicólico, hidroxíácidos | 10-15            |
| Carboidratos: celobiosan, $\alpha$ -D-levoglucosan, oligosacarídeos, 1,6 anidroglicofuranose                 | 5-10             |
| Fenóis: fenol, cresol, guaiacol, siringol  | 2-5              |
| Furfuróis  | 1-4              |
| Álcoois: metanol, etanol   | 2-5              |
| Cetonas: acetol (1-hidroxi-2- propanona), ciclopentanonas  | 1-5              |

**Fonte: Adaptado de Mesa et al., 2003.**

Segundo Rocha, Perez e Cortez (2004), o bio-óleo é considerado o petróleo de origem vegetal, porém possui características diferentes dos óleos derivados do petróleo (Tabela 3). Comparado ao óleo derivado do petróleo, esse possui elevado teor de oxigênio e água, e densidade elevada. Devido a esses fatores, para o bio-óleo ser utilizado como combustível ele deve passar por processos como hidrodesoxigenação e descarboxilação, para reduzir o teor de oxigênio. Para enfrentar esses problemas, muitas tecnologias têm sido estudadas para melhorar as propriedades do bio-óleo, como hidrotratamento e hidrocraqueamento catalítico, mostrando sucesso como combustível energético (BRIDGWATER et al., 2002).

**Tabela 3 - Propriedades do bio-óleo e óleo derivado do petróleo.**

| <b>Propriedades</b>      | <b>Bio-óleo</b> | <b>Óleo derivado do petróleo</b> |
|--------------------------|-----------------|----------------------------------|
| Umidade (%)              | 15-30           | 0,1                              |
| Densidade (kg/L)         | 1,2             | 0,94                             |
| Viscosidade (500 °C, cP) | 40-100          | 180                              |
| Cinzas (% p/p)           | 0-0,2           | 0,1                              |
| Sólidos (% p/p)          | 0,2- 1          | 1                                |
| C (% p/p)                | 54-58           | 85                               |
| H (% p/p)                | 5,5-7,0         | 11                               |
| O (% p/p)                | 35-40           | 1,0                              |
| N (% p/p)                | 0-0,2           | 0,3                              |

**Fonte: Mohan et al., 2006. \*p (peso).**

O uso do bio-óleo como combustível líquido a partir de biomassa pode ajudar na diminuição da dependência dos combustíveis fósseis para processos em que são queimados na forma líquida, este podendo ser utilizado in natura para a substituição de óleo diesel em caldeiras e fornos (RODRIGUES et al., 2011).

O refino do bio-óleo pelas biorrefinarias vem crescendo pelo grande interesse comercial dos produtos obtidos. Os compostos do bio-óleo são aplicados na formulação de resinas fenol-formaldeído, obtenção de fertilizantes nitrogenados, e recuperações dos ácidos carboxílicos na forma de sais. O furfural como solvente na indústria petroquímica na extração de dienos. O eugenol utilizado como expectorante e antisséptico, e o siringol e o siringaldeído aplicado na indústria alimentícia (GÓMEZ et al., 2009).

O extrato ácido (fase aquosa do bio-óleo) in natura pode ser utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel leve, e diluído em água para aplicação como inseticida natural, fungicida e adubo orgânico (GÓMEZ et al., 2009).

A aplicação do bio-óleo como combustível líquido para a produção de energia elétrica, através do uso de caldeiras e fornos, possui vantagens em relação à queima direta da biomassa, pois o processo de combustão direta da biomassa é normalmente muito ineficiente devido à alta umidade da madeira, além de produzir quantidade elevadas de cinzas. Outra vantagem do bio-óleo como combustível líquido é a facilidade em seu armazenamento e transporte (BRIDGWATER, 2003; BRIDGWATER, 2012; GÓMEZ et al., 2009; RODRIGUES et al., 2011). No Brasil, a empresa V&M Tubes de Minas Gerais (MG), utiliza o bio-óleo de pirólise rápida de forma in natura na queima direta em fornalhas para aplicação térmica em caldeiras. A empresa BIOCARBO INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA., realiza a destilação fracionada do bio-óleo, para obtenção de produtos químicos que já têm mercado na Europa e nos Estados Unidos (GÓMEZ, 2009).

### 3.4 TÉCNICAS DE HEADSPACE

A caracterização dos compostos orgânicos voláteis e semi voláteis do bio-óleo de pirólise rápida vem sendo estudada nos últimos anos, pois muitos desses



compostos possuem grande interesse comercial para indústria química (GÓMEZ et al., 2009; RODRIGUES et al., 2011; MEIER; WINDT, 2014).

A identificação dos compostos orgânicos voláteis é realizada por cromatografia gasosa, pois essa técnica possui a capacidade de separar, identificar e quantificar amostras complexas. No entanto, a determinação quantitativa de todos os compostos do bio-óleo é difícil, devido a uma série de interferências (presença de compostos que podem conduzir reações de polimerização e condensação) que prejudicam a identificação de um determinado analito (MEIER; WINDT, 2014).

Na caracterização e quantificação dos compostos orgânicos voláteis (COVs) a combinação da técnica de headspace (HS) com a cromatografia gasosa (CG) é uma ferramenta promissora, pois é simples, possui grande sensibilidade e a amostra requer pouco tratamento prévio antes da injeção (WINDT; AZEEZ; MEIER, 2013; VALENTE; AUGUSTO, 2000).

O termo "headspace" (HS) refere-se à fase gasosa acima de uma amostra sólida ou líquida, podendo estar em equilíbrio ou não com a matriz, quando esta é colocado em um recipiente fechado, normalmente um frasco selado com um septo (SORIA; SARRIÓ; SANZ, 2015). Uma amostra dessa fase gasosa é coletada e analisada por cromatografia. A principal vantagem dessa técnica é a introdução do vapor da amostra diretamente no cromatógrafo a gás sem a necessidade de pré tratamento e com o mínimo de interferentes da matriz (MEIER; WINDT, 2014).

A análise de compostos orgânicos voláteis pode ser feita por diferentes métodos de headspace: headspace estático (HS/E), headspace dinâmico (HS/D), headspace de micro extração em fase sólida (HS/MEFS) e headspace de evaporação completa (HS/EC).

#### 3.4.1 HEADSPACE ESTÁTICO (HS/E)

HS/E é uma técnica simples e de fácil operação. A amostra de interesse é introduzida em um frasco e lacrada. Posteriormente, a amostra é aquecida durante um determinado período de tempo a uma temperatura determinada, assim os compostos orgânicos voláteis difundem-se para fase gasosa (headspace) até que haja um equilíbrio entre as fases (Figura 7). Após o equilíbrio, o vapor da amostra é

retirada do headspace e injetada no cromatógrafo gasoso (WINDT; AZEEZ; MEIER, 2013; VALENTE; AUGUSTO, 2000).

O equilíbrio no headspace estático definido por Kolb e Ettre (1997), como apresenta a Figura 7, é caracterizado pelo coeficiente de partição (K), que representa a proporção de concentrações de analito na amostra na fase líquida ( $C_S$ ) e na fase gasosa ( $C_G$ ). O coeficiente de partição (K), pode ser dividido em razão da massa (k) e a relação de fase ( $\beta$ ).

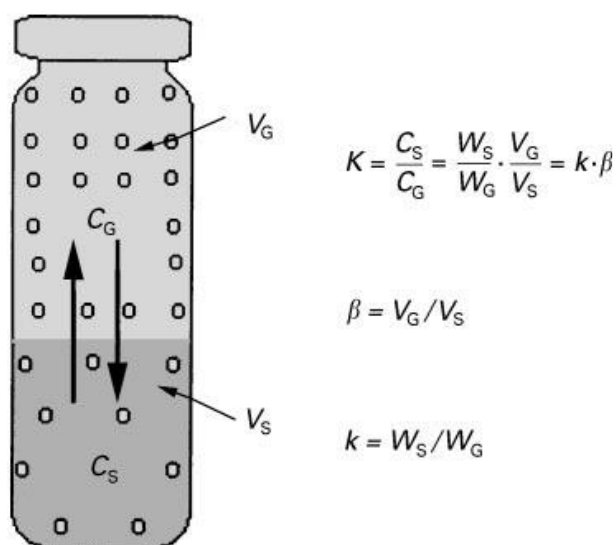


Figura 7 – Fases do HS/E: na parte inferior a amostra líquida e na parte superior o analito volátil. As concentrações do analito volátil representado por  $C_G$  na fase gasosa e  $C_S$  na fase líquida; massa da substância a analisar volátil representada por  $W_G$  na fase gasosa e  $W_S$  na fase líquida;  $V_G$  representa o volume do analito na fase gasosa,  $V_S$ , o volume do analito na amostra líquida;  $K$  é o coeficiente de partição;  $k$  é a relação de massa;  $\beta$  é a relação das fases. Fonte: Kolb e Ettre (1997).

Para determinar a concentração do analito na amostra ( $C_0$ ), podemos considerar que a área de pico (A) na cromatografia é proporcional à concentração de analito ( $C_G$ ). No entanto, isso depende do volume de amostra ( $V_S$ ), e também do coeficiente partição (K), como descrito pela Equação [1]:

$$C_G = \frac{C_0}{K + (V_G/V_S)} = \frac{C_0}{K + \beta} \quad (1)$$

Os parâmetros mais importantes que afetam a amostragem pela técnica HS/E são a temperatura e o volume da amostra no frasco, pois a sensibilidade do headspace depende do efeito combinado de  $K$  e  $\beta$ . A otimização destas variáveis depende das propriedades de analito (volatilidade, polaridade e afinidade com a matriz), mas também devem levar em consideração as características da matriz da amostra (estabilidade). A sensibilidade também pode ser melhorada utilizando volume baixo de amostra, ou pela adição de sais na amostra (solução modificadora), pois a solubilidade dos analitos hidrofóbicos na solução de água diminui com o aumento da força iônica de modo que a concentração destes compostos na fase gasosa seja maior, e por último a utilização de solventes para dissolver a amostra (KOLB, ETTRE, 1997).

De acordo com Meier e Windt (2014) a análise do bio-óleo por HS/E pode ser realizada em um frasco de 20 mL preenchido com 500 mg de bio-óleo e com 7 mL de solução saturada de cloreto de sódio.

#### 3.4.2 HEADSPACE DINÂMICO (HS/D)

O HS/D é conhecido como "*purg and trap*", tradução do inglês purga e armadilha. Nessa técnica ocorre a injeção de um gás inerte na amostra, e os analitos voláteis são coletados em "trap" (tubos de adsorção) onde ocorre o aquecimento e os voláteis são dessorvidos e injetados na coluna cromatográfica como mostra a Figura 8 (SNOW; SLACK, 2002; WANG; McCAFFREY; NORWOOD, 2008).

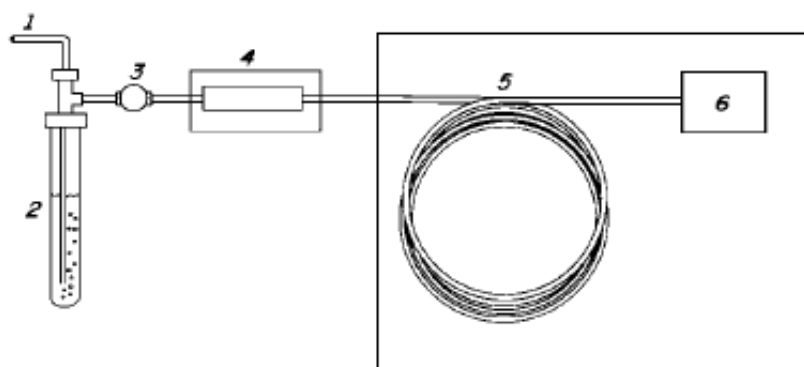


Figura 8 - Esquema do HS/D. Entrada de gás de purga (1), tubo contendo a amostra (2), válvula (3), “trap” (4), coluna cromatográfica (5), detector (6).  
Fonte: Gobato e Lanças, 2001.

De acordo com Kolb e Ettre (1997), a quantificação do analito ( $C_0$ ) com o headspace dinâmico depende de um número limitado de extrações consecutivas. A amostragem volátil por headspace dinâmico é baseado na seguinte equação:

$$C_i = C_0 \cdot e^{-q \cdot t} \quad (2)$$

Onde  $C_i$  é a concentração do analito que permanece na amostra depois de um processo de varrimento contínuo que depende da concentração original  $C_0$  e diminui exponencialmente com o tempo ( $t$ ), e  $q$  é a constante de proporcionalidade relacionados com a recuperação. As áreas dos picos cromatográficos  $A_i$  e  $A_0$  são proporcionais as concentrações  $C_i$  e  $C_0$  do analito, respectivamente. Considerando as áreas dos picos em vez de concentrações, a equação (2) torna-se a Equação (3):

$$A_i = A_1 \cdot e^{-k \cdot (i-1)} \quad (3)$$

Onde  $A_1$  representa a área do pico obtida no primeiro passo de extração, e  $K$  se a extração for num instrumento automatizado representa uma constante relacionada com alguns parâmetros instrumentais.

Os parâmetros que devem ser otimizados para o desenvolvimento de um método por HS/D são o volume de purga e a temperatura de extração (SORIA; SARRIÓ; SANZ, 2015).

### 3.4.3 HEADSPACE MICRO EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (HS/MEFS)

A HS/MEFS baseia-se na partição do analito entre a amostra e uma fibra polimérica. Os analitos são coletados através de um bastão de fibra ótica de sílica fundida, recoberto por um filme polimérico. Essas fibras são frágeis, por isso são retraídas para dentro de um tubo hipodérmico durante as análises. A extração ocorre quando a agulha do septo fura a borracha do frasco de headspace e o êmbolo é empurrado para baixo, expondo a fibra à amostra (Figura 9). Após o equilíbrio entre as fases, a fibra é injetada diretamente no injetor do cromatógrafo para dessorção térmica, e terminada a dessorção, é retraída e a agulha retirada (VALENTE; AUGUTO, 2000; PARREIRA; CARDEAL, 2005).

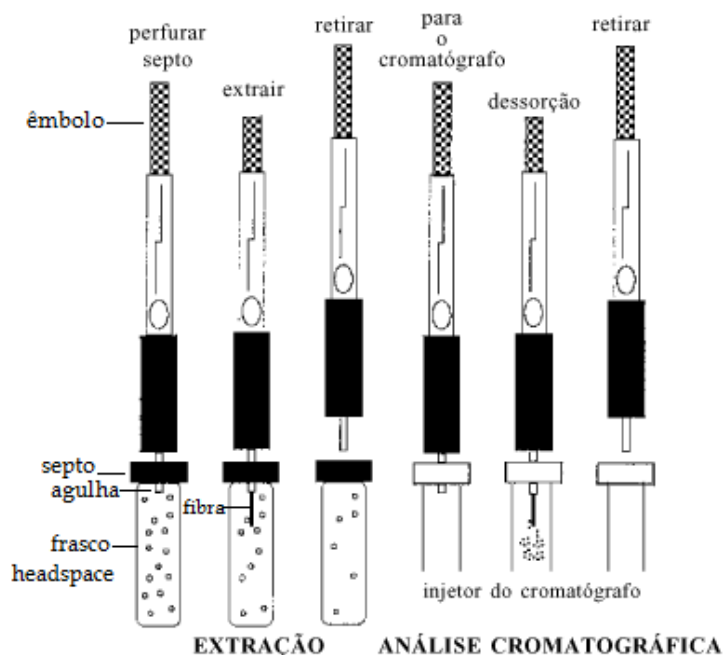


Figura 9 - Processo de extração por HS/MEFS.

Fonte: Adaptado e modificado Valente e Augusto, 2000.

De acordo com Zhang e Pawliszin (1993), os fundamentos do headspace por micro extração em fase sólida podem ser descritos a partir da equação 4:

$$n_f^e = \frac{K_{fm} V_f C_0 V_m}{K_{fm} V_f + K_{hm} V_h + V_m}$$

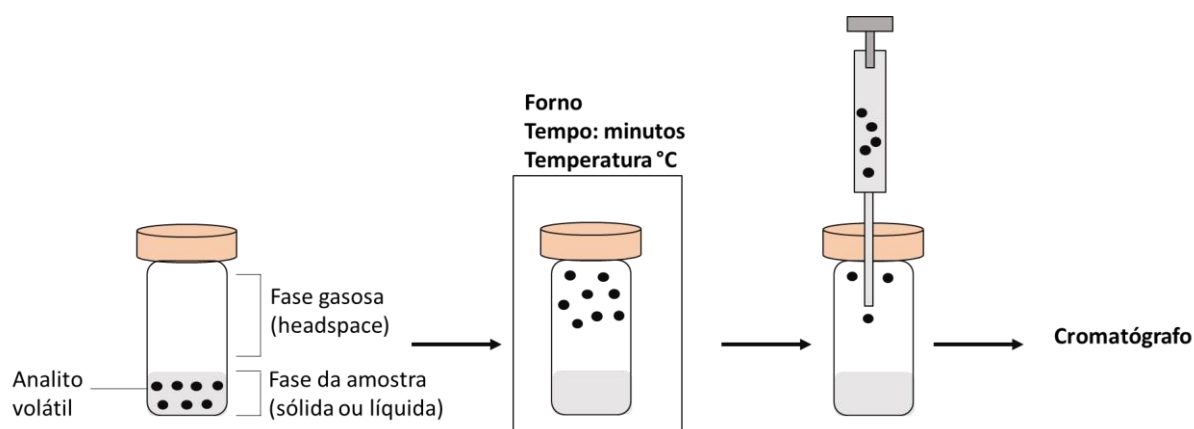
(4)

Onde  $n_f$  é número de mols do analito na fibra,  $C_o$  é a concentração do analito na matriz,  $K_{fm}$  é a constante de distribuição fibra-matriz ( $K_{fm}=C_f/C_m$ ), e  $K_{fh}$  a constante de distribuição fibra-headspace ( $K_{fh}=C_f/C_h$ ). Os volumes da fibra, da matriz e do headspace são representados respectivamente por  $V_f$ ,  $V_m$  e  $V_h$ .

Os parâmetros que devem ser considerados para o desenvolvimento de um método de HS/MEFS são: seleção do tipo e espessura da fibra, otimização do volume do headspace e tempo de equilíbrio, otimização da temperatura de extração, otimização do tempo de exposição da fibra (adsorção) e otimização do tempo de dessorção (fibra colocada no injetor do cromatógrafo) (VALENTE; AUGUTO, 2000).

#### 3.4.4 HEADSPACE DE EVAPORAÇÃO COMPLETA (HS/EC)

A técnica HS/EC foi introduzida por Markelov e Guzowski em 1993. A técnica utiliza uma quantidade muito pequena de amostra colocada em um frasco de headspace, onde a temperatura é suficientemente elevada para estabelecer a evaporação completa dos compostos orgânicos voláteis, em seguida uma alíquota dessa fase gasosa é retirada por uma seringa e injetada diretamente no cromatógrafo gasoso (Figura 10). Não há equilíbrio entre as fases, pois os compostos voláteis estão todos em fase gasosa, minimizando assim o efeito de matriz.



**Figura 10 – Esquema da análise por HS/EC.**

A base teórica do EC proposta por Markelov e Guzowski (1993), baseia-se na seguinte equação 5:

$$C_g = C_0 \cdot V_c (K \cdot V_r + V_g)^{-1} \quad (5)$$

Onde  $C_0$  é a concentração do analito na amostra,  $V_c$  é o volume da amostra inicial,  $C_g$  é a concentração do analito na fase gasosa,  $V_r$  é o volume da amostra condensada após o equilíbrio ( $V_r \sim V_c$ ),  $V_g$  é o volume do gás (volume do frasco de headspace), e  $K$  é coeficiente de partição. Quando a condição de evaporação completa for atendida,  $K \cdot V_r$  deve ser insignificante em comparação com  $V_g$ ;  $C_g$ , então, torna-se independente da temperatura e linearmente relacionado com o tamanho da amostra. Então a equação 5 torna-se em equação 6:

$$C_0 \cdot V_c = C_g \cdot V_g \quad (6)$$

Para o desenvolvimento de um método de HS/EC, devem ser considerados os parâmetros temperatura e tempo do headspace, e volume de matriz (MARKELOV, GUZOWSKI, 1993).

### 3.4.5 HEADSPACE DE EVAPORAÇÃO COMPLETA (HS/EC) E O USO DA TÉCNICA NA DETERMINAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

Como metanol, etanol, ácido acético, acetona e furfural são compostos orgânicos voláteis, podem ser quantificados por cromatografia gasosa. Porém como o bio-óleo é uma matriz complexa (compostos com massa molecular e propriedades físico-químicas diferentes) e não pode ser aplicada diretamente no CG, a técnica de amostragem por HS/EC apresenta-se como promissora para a quantificação dos COVs da matriz complexa que é o bio-óleo.

A análise do metanol foi estudada em vários tipos de matrizes utilizando técnica de HS/EC, por exemplo, em licor negro utilizando um volume de 10-20  $\mu\text{L}$  de amostra, aquecida até uma temperatura de 105  $^{\circ}\text{C}$  durante 3 minutos, mostrou uma evaporação completa do metanol a partir da fase líquida para a fase vapor

(headspace) (LI et al.,2007), em efluentes de indústrias de celulose por HS/EC a evaporação do mesmo foi atingida a uma temperatura de 105 °C em um tempo de incubação de 10 minutos (HU; CHAI, 2012), e em produtos de papel e celulose por HS/EC o metanol foi liberado da pasta de papel em 30 minutos a uma temperatura de 105 °C (HU et al., 2013).

O etanol foi determinado em matrizes de vinho por Zhang et al. (2015), pelo método HS/EC-CG-DIC, com 10 µL de amostra. A evaporação do mesmo foi atingida a uma temperatura de 105 °C em um tempo de incubação de 3 minutos. Em licor de fermentação por HS/EC (LI et al., 2009) o etanol atingiu o equilíbrio em 3 minutos de incubação por 105 °C, utilizando um volume de aproximadamente 50 µL.

O ácido acético e o furfural foram analisados em material lignocelulósico por HS/EC (HU et al, 2015), com um volume de amostragem de 5 µL, a evaporação completa tanto para o ácido acético como para o furfural foi de 100 °C em 3 min.

Acetona e ácido acético foram identificados em amostras de iogurt por HS/EC (ALONSO; FRAGA, 2001). O ácido acético, ácido fórmico, formaldeído e acetona, foram determinados por Windt, Azeez e Meier (2013), por HS/EC em bio-óleo em caráter semi-quantitativo, utilizando 5 µL. A evaporação completa para os compostos foi em 145 °C em 5 min.

O furfural em amostras de hidrólise de biomassa foi determinado por Li et al. (2010), a evaporação completa foi alcançada em 3 min a 105 °C.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 AMOSTRAS

As amostras de bio-óleo foram obtidas da pirólise rápida da biomassa de finos de eucalipto, as quais foram cedidas a EMBRAPA pela empresa Suzano Papel e Celulose S.A, localizada em Limeira (SP). O bio-óleo (fração pesada) apresentou densidade de 1225,6 kg/m<sup>3</sup>, o qual foi obtido na unidade piloto de pirólise rápida com leito fluidizado (BIOWARE), capacidade nominal de 20 kg/h de biomassa, a temperatura de 500 °C e tempo de residência de 5 segundos.

### 4.2 MÉTODOS ANALÍTICOS

#### 4.2.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL DO BIO-ÓLEO POR HS/EC-CG/DIC

Os COVs (metanol, etanol, acetona, ácido acético e furfural) foram primeiramente caracterizados utilizando a técnica HS/EC, em um amostrador headspace automático (Shimadzu, AOC-5000, Europa). Cerca de 5 µL de bio-óleo foram introduzidos em um frasco de 20 mL de HS. A amostra foi incubada a 110 °C durante 5 min, sendo 0,5 mL de vapor retirados automaticamente por meio de uma seringa HS aquecida a 150 °C e injetados no cromatógrafo (GC-2010 Plus/Shimadzu) com detector de ionização de chamas (DIC) a uma temperatura de 300 °C, com injetor no modo de divisão de fluxo 1:25 e temperatura do injetor 200 °C. A separação foi realizada em uma coluna DB 624 UI (30m x 0,25mm x 1,40µm), fase móvel 6% cianopropil - metil polisiloxano. Foi utilizado hélio como gás de arraste com fluxo constante de 2 mL.min<sup>-1</sup>. Programação do forno: temperatura inicial 40 °C com isoterma de 7 min, taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> até 70 °C com isoterma de 6 min, e taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> até 110 °C com

isoterma de 5 min, taxa de aquecimento de 20 °C.min<sup>-1</sup> até 220 °C com isoterma de 5 min.

#### 4.2.2 INVESTIGAÇÃO DA TEMPERATURA E TEMPO NA VOLATILIZAÇÃO NO HEADSPACE

Para estudar os parâmetros (tempo x temperatura) do headspace foi utilizado o CCD (central composite design), que é uma ferramenta estatística para a construção de um modelo, o qual auxilia na investigação de variáveis e suas influências no comportamento de um analito. O CCD é utilizado para descrever uma superfície de resposta, através da análise simultânea do efeito de cada fator e de suas interações, e determina quais dos fatores estudados são significativos para a resposta desejada, analisando dois níveis de cada fator dos efeitos principais e as interações que podem ser apropriados, gerando assim uma superfície de resposta que possibilita identificar o ponto ótimo do sistema (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

Para encontrar o melhor tempo e temperatura do headspace para a volatilização dos compostos orgânicos (metanol, etanol, acetona, ácido acético e furfural) o estudo parte de um ponto central com 3 pontos nas axiais (facial, Figura 11), e as programações das injeções realizadas seguem conforme Tabela 4. O ponto central (temperatura de 100 °C e tempo de 3 minutos) foi realizado com 3 repetições. A resposta analisada foi em relação a intensidade (área) dos picos obtidos.

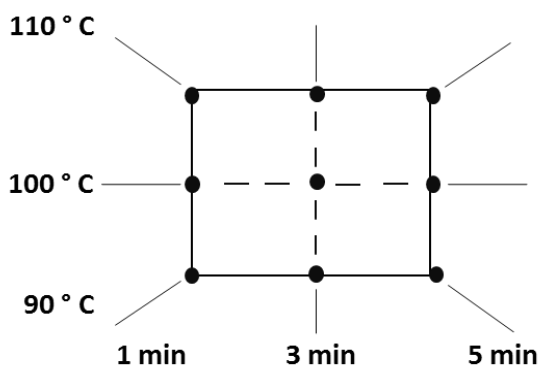


Figura 11 – Planejamento do experimento facial para evaporação completa dos COVs.  
Fonte: O autor, 2016.

**Tabela 4 – Programações para o headspace.**

| Injeções | Temperatura do forno (°C) | Temperatura da seringa (°C) | Tempo de incubação (minuto) |
|----------|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1        | 90                        | 90                          | 1                           |
| 2        | 100                       | 100                         | 3                           |
| 3        | 110                       | 110                         | 1                           |
| 4        | 100                       | 100                         | 3                           |
| 5        | 100                       | 100                         | 1                           |
| 6        | 110                       | 110                         | 5                           |
| 7        | 110                       | 110                         | 3                           |
| 8        | 100                       | 100                         | 3                           |
| 9        | 90                        | 90                          | 3                           |
| 10       | 100                       | 100                         | 5                           |
| 11       | 90                        | 90                          | 5                           |

As faixas de variação entre o maior e o menor valor de cada variável independente (temperatura e tempo) foram estabelecidas de acordo com os dados utilizados nas literaturas para a determinação dos compostos (metanol, etanol, acetona, ácido acético e furfural) utilizando a técnica HS/EC (HU; CHAI, 2012; LI et al., 2007; LI et al., 2009; LI et al., 2010; ZHANG et al., 2015).

#### 4.2.3 OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE VOLATILIZAÇÃO NO HEADSPACE

Essa análise foi realizada devido aos resultados obtidos no item anterior. Como a temperatura não apresentou valores significativos para nenhum dos compostos, optou-se em otimizar o tempo na menor temperatura, a de 90 °C. Para encontrar o tempo de equilíbrio de evaporação completa dos COVs a 90 °C, foram realizados testes com 1, 3, 5, 7 e 9 minutos de incubação no headspace, o teste foi realizado em duplicata e a resposta analisada foi em relação à intensidade normalizada (área) dos picos obtidos.

#### 4.2.4 VOLUME DE AMOSTRA

O efeito do volume de amostra pode influenciar na sensibilidade da detecção numa medição de HS/EC, por isso foram avaliados volumes diferentes de amostra: 2, 4, 5, 6, 15 e 25  $\mu\text{L}$  de bio-óleo. O teste foi realizado em duplicata e a resposta analisada em relação a intensidade (área) dos picos obtidos. As amostras foram incubadas a 90 °C durante 7 minutos, sendo 0,5 mL de vapor retirados automaticamente por meio de uma seringa HS aquecida a 90 °C e injetados no cromatógrafo (GC-2010 Plus/Shimadzu) com detector de ionização de chamas (DIC) a uma temperatura de 300 °C, com injetor no modo de divisão de fluxo 1:25 e temperatura do injetor 200 °C. A programação do forno do CG usada na separação foi conforme descrita no item 4.2.1

#### 4.2.5 CURVA ANALÍTICA

A quantificação dos analitos de interesse foi realizada pelo método de padronização externa. As soluções padrão foram preparadas em água com os padrões nas concentrações da Tabela 5. Cada solução padrão foi analisada por HS/EC-CG/DIC, com 4  $\mu\text{L}$  de amostra de headspace, sendo a análise realizada em duplicata. A partir destes dados foram obtidas as equações para quantificação de etanol, metanol, ácido acético, acetona e furfural.

Tabela 5 – Concentrações das soluções padrão.

|                  |                                 |                           | Metanol<br>(99,8% Vetec) | Etanol<br>(99,9% Merck) | Acetona<br>(99,9% Vetec) | Ácido acético<br>(99,9% Merck) | Furfural<br>(99,0% Sigma) |
|------------------|---------------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| <b>Solução A</b> | %                               | (v/v)                     | 0,10                     | 0,10                    | 0,01                     | 4,50                           | 0,01                      |
|                  | <b>C</b>                        | $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ | 0,79                     | 0,79                    | 0,08                     | 46,80                          | 0,11                      |
|                  | <b><math>\mu\text{g}</math></b> | 4 $\mu\text{L}$ HS        | 3,16                     | 3,16                    | 0,32                     | 187,20                         | 0,46                      |
| <b>Solução B</b> | %                               | (v/v)                     | 0,50                     | 0,50                    | 0,05                     | 6,50                           | 0,05                      |
|                  | <b>C</b>                        | $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ | 3,95                     | 3,95                    | 0,39                     | 67,60                          | 0,58                      |
|                  | <b><math>\mu\text{g}</math></b> | 4 $\mu\text{L}$ HS        | 15,80                    | 15,80                   | 1,58                     | 249,60                         | 2,32                      |
| <b>Solução C</b> | %                               | (v/v)                     | 1,00                     | 1,00                    | 0,10                     | 8,50                           | 0,10                      |
|                  | <b>C</b>                        | $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ | 7,90                     | 7,90                    | 0,79                     | 88,40                          | 1,16                      |
|                  | <b><math>\mu\text{g}</math></b> | 4 $\mu\text{L}$ HS        | 31,60                    | 31,60                   | 3,16                     | 353,60                         | 4,64                      |
| <b>Solução D</b> | %                               | (v/v)                     | 1,50                     | 1,50                    | 0,50                     | 11,00                          | 0,50                      |
|                  | <b>C</b>                        | $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ | 11,85                    | 11,85                   | 3,95                     | 114,40                         | 5,80                      |
|                  | <b><math>\mu\text{g}</math></b> | 4 $\mu\text{L}$ HS        | 47,40                    | 47,40                   | 15,80                    | 457,60                         | 23,20                     |
| <b>Solução E</b> | %                               | (v/v)                     | 3,00                     | 3,00                    | 1,00                     | 15,00                          | 0,50                      |
|                  | <b>C</b>                        | $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ | 23,70                    | 23,70                   | 7,90                     | 156,00                         | 11,60                     |
|                  | <b><math>\mu\text{g}</math></b> | 4 $\mu\text{L}$ HS        | 94,80                    | 94,80                   | 31,60                    | 624,00                         | 46,40                     |

Densidade: metanol 0,79 g/mL., etanol 0,79 g/mL., acetona 0,79 g/mL., ácido acético 1,04 g/mL. e furfural 1,16 g/mL.

O limite de detecção e quantificação foram calculados através do desvio padrão de 7 brancos respectivamente pelas seguintes Equações [7] e [8].

$$LD = 3 \times S_{\sigma} \quad (7)$$

$$LQ = 10 \times S_{\sigma} \quad (8)$$

Sendo  $S_{\sigma}$  o desvio padrão das leituras do branco (frascos vazios).

#### 4.2.6 RECUPERAÇÃO

O teste da recuperação é utilizado para obter a exatidão do método. É desejável que a recuperação seja próxima de 100%, conforme a Equação [9]. O teste de recuperação foi realizado pela adição de uma solução padrão dos compostos nas amostras de bio-óleo livre dos analitos, e as respectivas concentrações experimentais foram calculadas pela curva analítica. As amostras de bio-óleo livre dos analitos foram preparadas com a adição de 4  $\mu\text{L}$  de bio-óleo em

um frasco de headspace, em seguida esses frascos foram deixados em estufa a 60 °C por 15 dias. Esses frascos não foram selados para que ocorresse a evaporação dos COVs presentes no bio-óleo. Depois foram adicionados 4 µL da solução padrão, que continha metanol, etanol, acetona, ácido acético e furfural em água nas respectivas concentrações em µg/µL: 7,9; 7,9; 0,79; 88,4 e 1,16. As concentrações foram calculadas a partir dos parâmetros de regressão das curvas analíticas e as recuperações conforme a equação 9. Foram realizadas 4 repetições.

$$\text{Recuperação \%} = (\text{valor obtido} - \text{valor real}) / \text{valor real} \times 100 \quad (9)$$

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO POR HS/EC-CG/DIC

A Figura 12 mostra um cromatograma dos COVs, de uma análise de HS/EC-CG/DIC de uma amostra de 5  $\mu$ L de bio-óleo. Os compostos encontrados foram identificados através dos padrões metanol, etanol, acetona, ácido acético e furfural. O cromatograma apresenta também cinco picos de compostos desconhecidos, nominados PD1 a PD5.

O composto volátil que apresentou maior abundância foi o ácido acético, em seguida metanol e etanol, já os compostos de menor abundância foram o furfural e a acetona (Figura 12). Essa composição de COVs contendo metanol, etanol e acetona já foram identificados em bio-óleo provindo de folhas (WINDT; AZEEZ; MEIER, 2013).

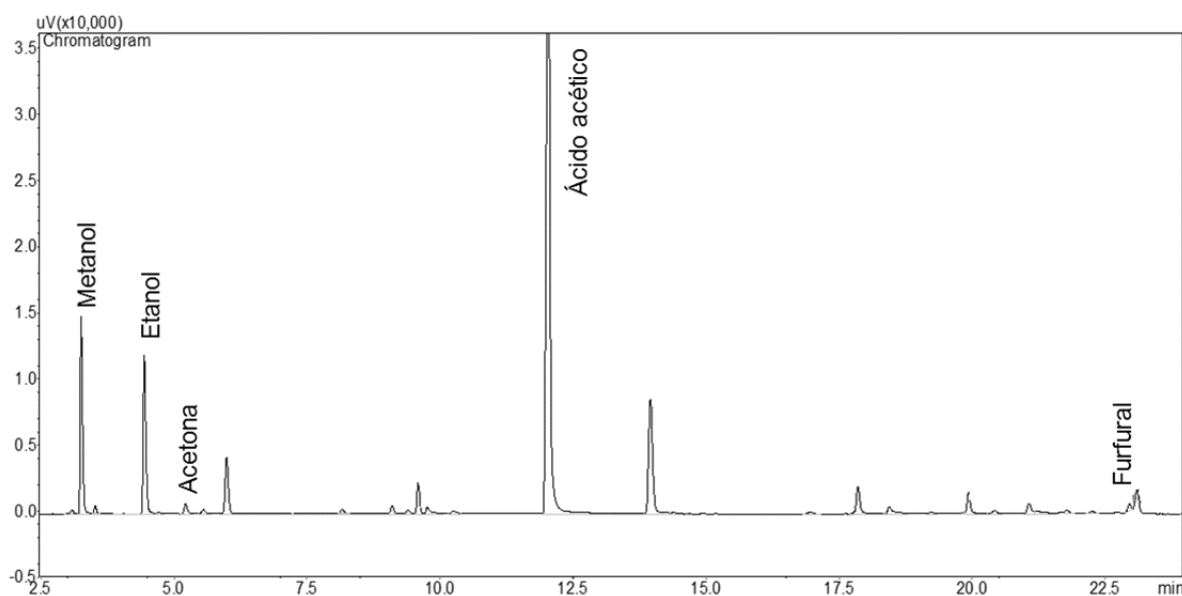


Figura 12 - Cromatograma dos COVs do bio-óleo, separação utilizando coluna 624UI. PD1, PD2, PD3, PD4 e PD5: compostos desconhecidos.

Para comparação a Figura 13 mostra o cromatograma da análise de HS/EC-CG/DIC de 5  $\mu$ L da mistura dos padrões metanol, etanol, acetona, ácido acético e furfural nas seguintes concentrações % (v/v) respectivamente 0,5; 0,5; 0,5; 5,0 e 0,1.

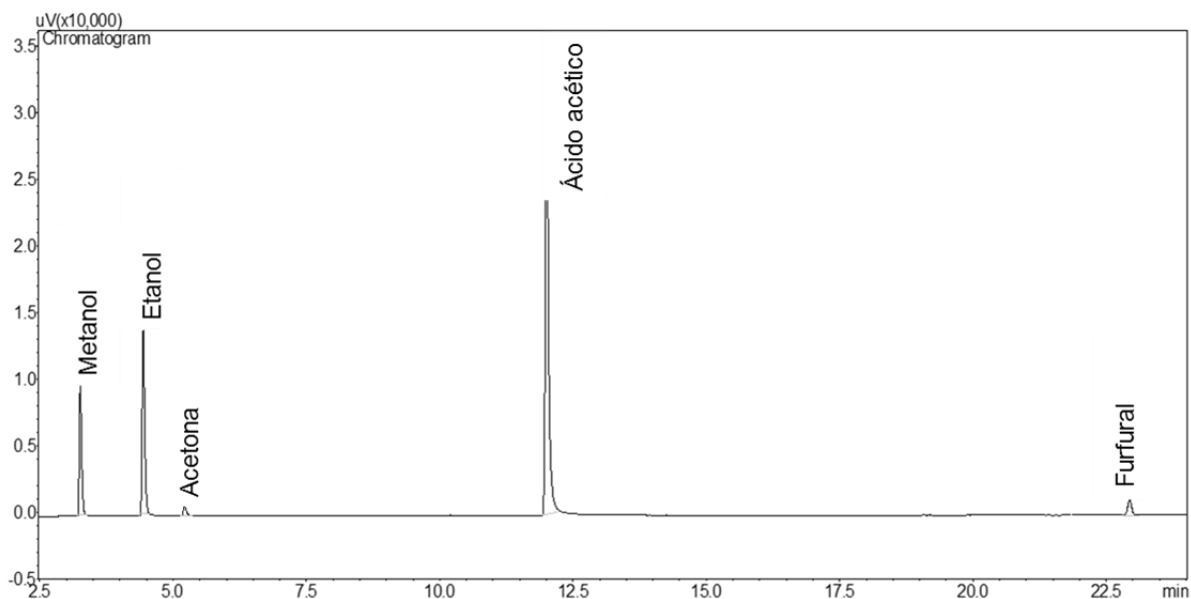


Figura 13 - Cromatograma da mistura dos padrões.

## 5.2 INVESTIGAÇÃO DA TEMPERATURA E TEMPO NA VOLATILIZAÇÃO NO HEADSPACE

Dentre os parâmetros testados, foi observado que a temperatura e a interação (tempo x temperatura) estudadas não foram significativas para nenhum dos compostos (Tabela 6), ou seja, a temperatura não é relevante para a evaporação completa dos compostos dentro das faixas estudadas. Já o tempo de volatilização foi significativo ( $p < 0,05$ ), para etanol, ácido acético e furfural. Isso demonstra a importância do tempo para evaporação total desses compostos.

O sinal de efeito (SE) mostra a influência que a variável (tempo e/ou temperatura) teve na evaporação dos compostos orgânicos voláteis. Por exemplo, o sinal positivo da variável tempo, mostra que quanto mais tempo no headspace mais compostos orgânicos voláteis serão encontrados na fase gasosa.



Tabela 6 – Resultados para os compostos utilizando CCD.

|                                     | Metanol |                      | Etanol |                      | Acetona |                      | Ácido Acético |                      | Furfural |                      |
|-------------------------------------|---------|----------------------|--------|----------------------|---------|----------------------|---------------|----------------------|----------|----------------------|
|                                     | SE      | p                    | SE     | p                    | SE      | p                    | SE            | p                    | SE       | p                    |
| <b>Temperatura (A)</b>              | (-)     | 0,3571 <sup>ns</sup> | (-)    | 0,6210 <sup>ns</sup> | (-)     | 0,0891 <sup>ns</sup> | (-)           | 0,7405 <sup>ns</sup> | (+)      | 0,2827 <sup>ns</sup> |
| <b>Tempo (B)</b>                    | (+)     | 0,0514 <sup>ns</sup> | (+)    | 0,0434 <sup>*</sup>  | (+)     | 0,1884 <sup>ns</sup> | (+)           | 0,0197 <sup>*</sup>  | (+)      | 0,0251 <sup>*</sup>  |
| <b>Temperatura x<br/>Tempo (AB)</b> | (-)     | 0,7897 <sup>ns</sup> | (-)    | 0,6860 <sup>ns</sup> | (-)     | 0,7228 <sup>ns</sup> | (-)           | 0,3534 <sup>ns</sup> | (+)      | 0,9433 <sup>ns</sup> |

Sinal de Efeito (SE), Valor de p (p), Não significativo (ns), significativo ao nível de 5% (\*).

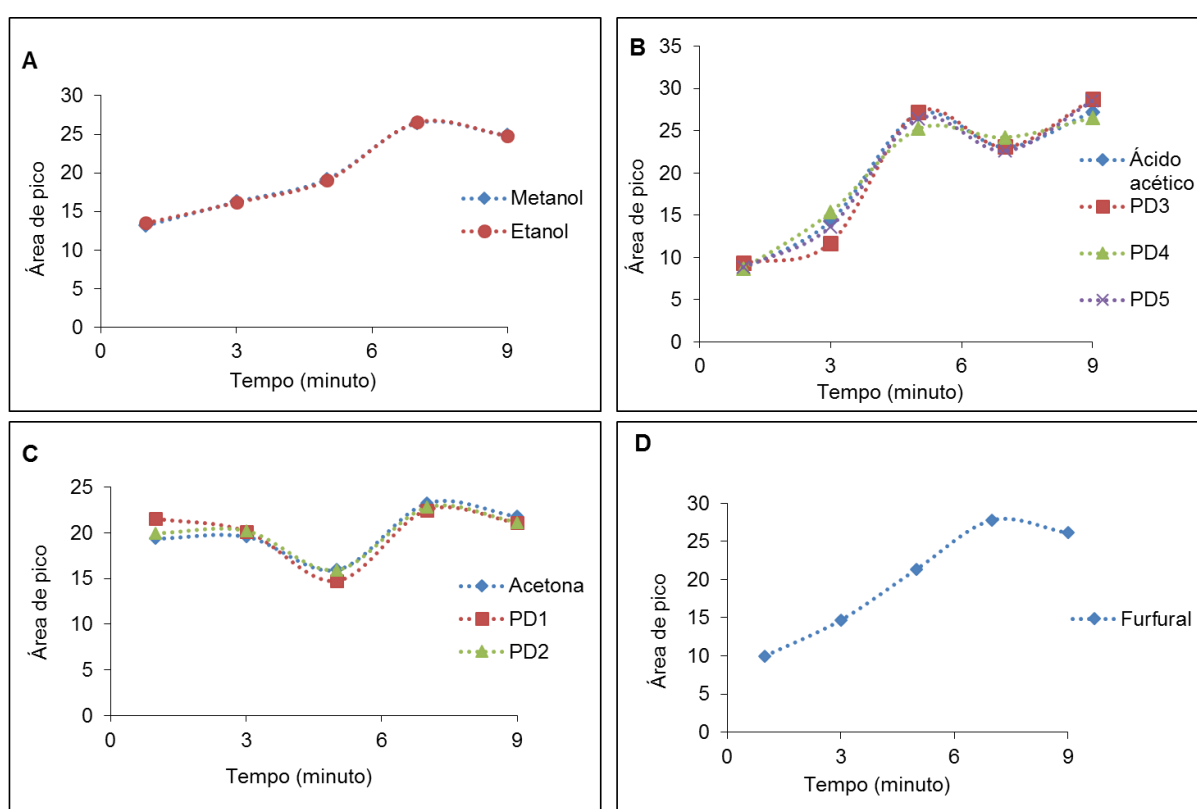
Pelos resultados obtidos, não foi possível gerar o gráfico com a superfície de resposta em relação ao tempo e temperatura. Como a temperatura não apresentou valores significativos, optou-se em otimizar o tempo na menor temperatura a de 90 °C. Isso devido ao fato de o bio-óleo ser uma matriz complexa, e assumindo que aumentar a temperatura pode se gerar mais produtos ou artefatos que prejudiquem a identificação e quantificação dos COVs. A influência da variável tempo já foi vista como um dos principais fatores na otimização do HS/EC-CG/DIC, sendo essa única variável otimizada com temperaturas constantes (LI et al., 2007; LI et al., 2009; LI et al., 2010; HU et al., 2013).

### 5.3 OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE VOLATILIZAÇÃO NO HEADSPACE

A Figura 14 mostra a volatilização dos COVs do bio-óleo, com relação ao tempo de incubação no headspace a 90 °C, e a Tabela 7 mostra a média e o desvio padrão ( $\sigma$ ) das intensidades (áreas) dos picos encontrados para os compostos em cada tempo estudado. As análises foram realizadas em dias diferentes, então as curvas foram normalizadas para corrigir as diferentes intensidades de área ocasionadas pelo desligamento do equipamento.

**Tabela 7 – Valores das médias e dos desvios padrão ( $\sigma$ ) das intensidades de áreas dos picos em relação ao tempo.**

| Tempo (min) | Metanol |          | Etanol |          | Acetona |          | Ácido acético |          | Furfural |          |
|-------------|---------|----------|--------|----------|---------|----------|---------------|----------|----------|----------|
|             | Média   | $\sigma$ | Média  | $\sigma$ | Média   | $\sigma$ | Média         | $\sigma$ | Média    | $\sigma$ |
| 1           | 13,202  | 0,79     | 13,491 | 1,34     | 19,375  | 0,04     | 8,616         | 2,42     | 9,985    | 2,57     |
| 3           | 16,281  | 1,38     | 16,155 | 1,76     | 19,604  | 2,40     | 14,269        | 1,16     | 14,683   | 1,16     |
| 5           | 19,195  | 0,88     | 19,006 | 1,19     | 15,974  | 1,07     | 26,915        | 0,13     | 21,365   | 1,78     |
| 7           | 26,471  | 2,82     | 26,546 | 2,89     | 23,253  | 3,04     | 23,022        | 1,84     | 27,824   | 1,63     |
| 9           | 24,847  | 1,52     | 24,800 | 0,98     | 21,792  | 1,66     | 27,175        | 5,29     | 26,140   | 0,32     |



**Figura 14 - Volatilização dos COVs do bio-óleo, com relação ao tempo de incubação no headspace a 90 °C. Metanol e etanol (A), ácido acético, PD3, PD4 e PD5 (B), acetona, PD1 e PD2 (C), furfural (D).**

A curva dos dois álcoois metanol e etanol apresentaram o mesmo comportamento em relação ao tempo (Figura 14A). Para etanol o tempo foi significativo ( $p < 0,05$ , Tabela 6), para o metanol o valor ficou bem próximo de ser significativo ( $p \approx 0,05$ , Tabela 6). Portanto pode-se concluir que o tempo de evaporação completa para os compostos metanol e etanol foi atingido aos 7 minutos (Figura 10A). Comparando com outros estudos a evaporação completa do metanol e etanol em vinhos foi atingida em 3 minutos a 105 °C (ZHANG et al., 2015), em

amostras de licor negro e de licor de fermentação respectivamente o metanol e o etanol apresentaram o mesmo valor de 3 minutos a 105 °C (LI et al., 2007; LI et al., 2009), essa diferença em relação ao tempo encontrado no estudo presente é devido a diferença de matriz, a volatilização do metanol e etanol da matriz bio-óleo é mais lenta e requer mais tempo para atingir a fase gasosa.

A medida que aumenta o tempo para o ácido acético até 5 minutos há um crescimento significativo (Tabela 6), após esse tempo há decaimento não significativo na curva (Figura 14B). O tempo de equilíbrio de volatilização para o ácido acético foi atingido em 5 minutos. A figura 14B mostra que os compostos PD3, PD4 e PD5 tiveram o mesmo comportamento que o ácido acético em relação ao tempo, portanto se pode supor que estes compostos não identificados possuam grupos funcionais carboxílicos. Diferente dos resultados obtidos por outros estudos, a evaporação do ácido acético em bio-óleo de pirólise de folhosas foi de 5 minutos a 145 °C, embora nenhum estudo de otimização tenha sido mencionado (WINDT; AZEEZ; MEIER, 2013). No estudo realizado por Hu et al. (2015), em amostras lignocelulósicas hidrolisadas, a evaporação do ácido acético ocorreu em 3 minutos a 100 °C, comparando o resultado com o do estudo presente, mostra que a evaporação do ácido acético da matriz bio-óleo é mais lenta e necessita de mais tempo de incubação no headspace.

Para a acetona o tempo de evaporação completa foi atingida em 3 minutos, já que as flutuações sugeridas para acetona na Figura 14C não são significativas, como sugerido pelo estudo da interação tempo e temperatura (Tabela 6). A acetona e os compostos PD1 e PD2 também tiveram o mesmo comportamento em relação ao tempo, assim pode-se supor que estes compostos não identificados possuam grupos carbonilas (Figura 14C).

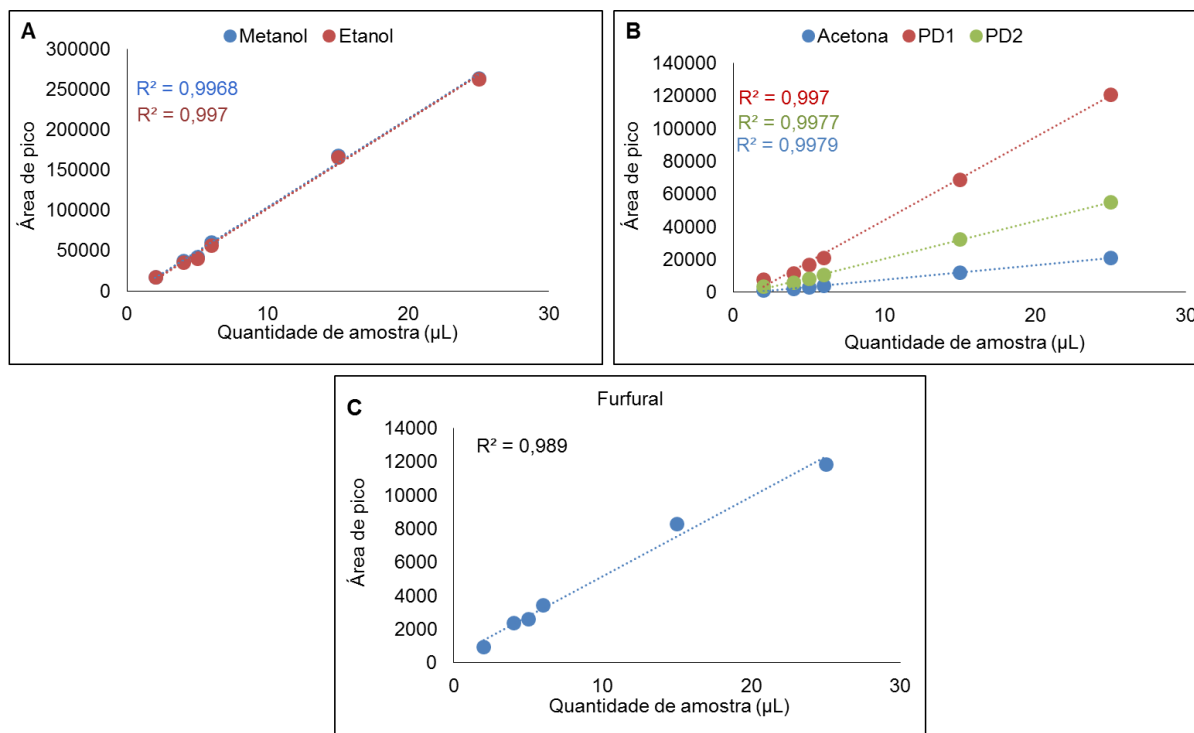
O furfural apresentou uma estabilização de volatilização em 7 minutos, mesmo tempo encontrado para metanol e etanol (Figura 14A e 14D). Para efluentes de biomassa lignocelulósica hidrolisada a evaporação completa do furfural foi em 3 minutos a 105 °C (LI et al., 2010). Comparando com o estudo presente, essa diferença mostra que a saída do furfural da matriz bio-óleo é mais lenta e requer mais tempo de incubação no headspace.

Em resumo, a acetona atinge seu equilíbrio de volatilização em 3 minutos, o ácido acético atinge o equilíbrio em 5 minutos, e o metanol, etanol e furfural no tempo de 7 minutos. Portanto, foi escolhida a programação de headspace de 7

minutos a 90 °C, para realizar quantificação dos compostos orgânicos voláteis do bio-óleo.

#### 5.4 VOLUME DE AMOSTRA

O efeito do volume de amostra para os compostos metanol, etanol, acetona, PD1, PD2 e furfural mostraram que até 25  $\mu\text{L}$  de bio-óleo ocorre linearização dos volumes de amostra, até essa quantidade de amostra pode-se quantificar esses compostos (Figura 15A, 15B e 15C). Os estudos realizados por Windt, Azeez e Meier (2013) para verificar o efeito do volume de amostra de bio-óleo de pirólise de misturas de madeiras na quantificação dos COVs, mostraram que em uma série de volumes de bio-óleo (1-10  $\mu\text{L}$ ) o volume ótimo de amostra situa-se entre 1 e 2  $\mu\text{L}$ . Na determinação do furfural em amostras de hidrólise de biomassa lignocelulósica Li et al., (2007), também estudaram o efeito da quantidade de amostra, realizando testes em uma faixa de 10-80  $\mu\text{L}$ , e verificaram a linearidade de volume até 40  $\mu\text{L}$ . Em estudos para análise de metanol em liquor negro, testes em uma faixa de 10-80  $\mu\text{L}$  verificaram a linearização de volume até 30  $\mu\text{L}$  (LI et al., 2007). Já para o etanol em líquido de fermentação, o estudo realizado em uma faixa de 2-100  $\mu\text{L}$ , mostrou uma correlação linear até 50  $\mu\text{L}$  de amostra (LI et al., 2009).



**Figura 15 – Efeito do volume de bio-óleo para os compostos metanol e etanol (A); acetona, PD1 e PD2; (B), furfural (C).**

Já para os compostos ácido acético, PD3, PD4 e PD5 o gráfico mostra um crescimento na intensidade do pico até 5 μL de amostra, depois ocorre um decaimento devido à saturação no sistema (Figura 16A). Então acima desse valor a quantificação do ácido acético no bio-óleo fica comprometida, pois nem todo ácido acético está na fase gasosa (HU et al., 2015). Essa relação também foi encontrada no trabalho realizado pelos autores Hu et al. (2015), que estudaram o efeito da quantidade de amostra para a matriz lignocelulósica hidrolisada. Os resultados mostraram que, para o furfural a relação linear da intensidade de pico pôde ser obtida até 10 μL de amostra, enquanto que para o ácido acético até 5 μL. Os autores explicam que a saturação do ácido acético em uma faixa tão baixa de volume deve-se a quantidade grande de água, característica essa presente no bio-óleo. Assim, uma molécula de água irá se associar com o ácido acético na fase gasosa quando o tamanho da amostra for maior que 5 μL para um frasco de headspace de 21,6 mL.

Como na faixa de 2 a 5 μL ocorre linearidade da quantidade de amostra para o ácido acético (Figura 16A e 16B), dessa forma utilizamos para a quantificação dos compostos orgânicos voláteis no bio-óleo o volume de 4 μL, próximo ao usado por Windt, Azeez e Meier (2013), 2 μL, para determinar os COVs do bio-óleo de

pirólise de misturas de madeiras e, também próximo daquela usada (5  $\mu\text{L}$ ) por Hu et al. (2015) para determinar furfural e ácido acético em amostra de hidrolisado de material lignocelulósico.

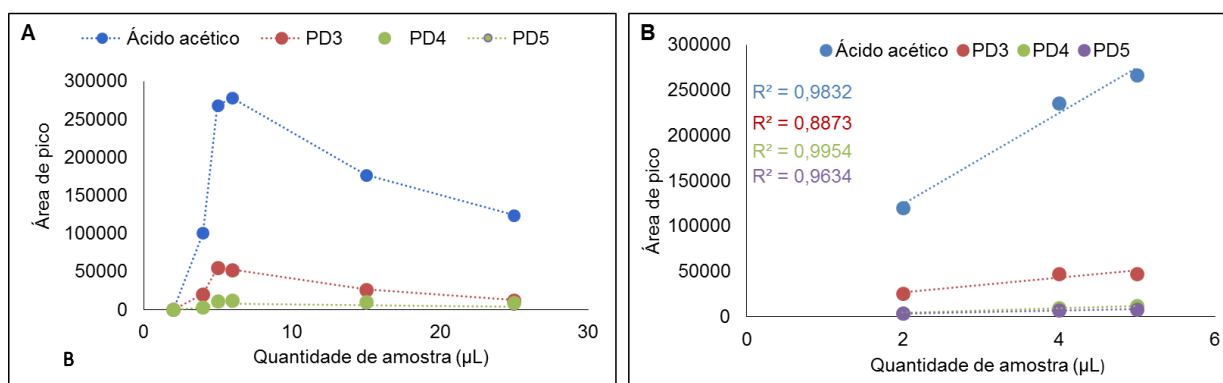


Figura 16 – Efeito do volume de bio-óleo para o ácido acético (A); relação linear para o ácido acético (B).

A Tabela 8 mostra a média e o desvio padrão ( $\sigma$ ) das intensidades (áreas) dos picos encontrados para os compostos em cada volume de amostra estudado.

Tabela 8 – Valores das médias e dos desvios padrão ( $\sigma$ ) das intensidades dos picos em relação ao volume de amostra.

| Volume ( $\mu\text{L}$ ) | Metanol |          | Etanol |          | Acetona |          | Ácido acético |          | Furfural |          |
|--------------------------|---------|----------|--------|----------|---------|----------|---------------|----------|----------|----------|
|                          | Média   | $\sigma$ | Média  | $\sigma$ | Média   | $\sigma$ | Média         | $\sigma$ | Média    | $\sigma$ |
| 2                        | 17792   | 2868     | 17221  | 1998     | 1430    | 40       | 100438        | 27392    | 961      | 74       |
| 4                        | 37268   | 5409     | 35326  | 4032     | 2358    | 566      | 268284        | 46390    | 2396     | 369      |
| 5                        | 42295   | 18512    | 40937  | 16148    | 3214    | 1188     | 277888        | 15763    | 2646     | 366      |
| 6                        | 60358   | 15131    | 57158  | 13176    | 3993    | 1391     | 176907        | 28615    | 3437     | 243      |
| 15                       | 167941  | 1621     | 166115 | 383      | 12357   | 310      | 124131        | 14761    | 8301     | 79       |
| 25                       | 26416   | 10914    | 263475 | 5990     | 21235   | 63       | 101725        | 22650    | 11866    | 808      |

## 5.5 QUANTIFICAÇÃO

Os dados de linearidade, limites de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e faixa de calibração são apresentados na Tabela 9, usando os parâmetros otimizados.

Os limites de detecção variaram de 0,13 a 0,16  $\mu\text{g}$ , e correspondem à mais baixa concentração do analito que pode ser detectada pelo método. Já o limite de

quantificação, determinam a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de exatidão e precisão. Dessa forma as curvas analíticas foram confeccionadas acima do LD para os analitos estudados.

**Tabela 9 – Resultados de quantificação dos COVs do bio-óleo.**

|                                 | <b>Metanol</b>        | <b>Etanol</b>         | <b>Acetona</b>         | <b>Ácido acético</b>  | <b>Furfural</b>        |
|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| <b>LD (µg)</b>                  | 0,13                  | 0,15                  | 0,03                   | 0,16                  | 0,13                   |
| <b>LQ (µg)</b>                  | 0,43                  | 0,50                  | 0,11                   | 0,52                  | 0,45                   |
| <b>Faixa de calibração (µg)</b> | 3,16 - 94,8           | 3,16 - 94,8           | 0,32 - 31,60           | 187,2 - 624           | 0,5 - 46,4             |
| <b>Equação</b>                  | $y = 3157,8x - 10454$ | $y = 4935,3x - 15547$ | $y = 2327,9x - 1349,5$ | $y = 772,96x - 66773$ | $y = 4182,9x + 242,09$ |
| <b>R<sup>2</sup></b>            | 0,9927                | 0,9946                | 0,9941                 | 0,9999                | 0,9999                 |

## 5.6 RECUPERAÇÃO

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos nas recuperações em % para o metanol, etanol, acetona, ácido acético e furfural.

**Tabela 10 – Resultados das recuperações (%) para metanol, etanol, acetona, ácido acético furfural.**

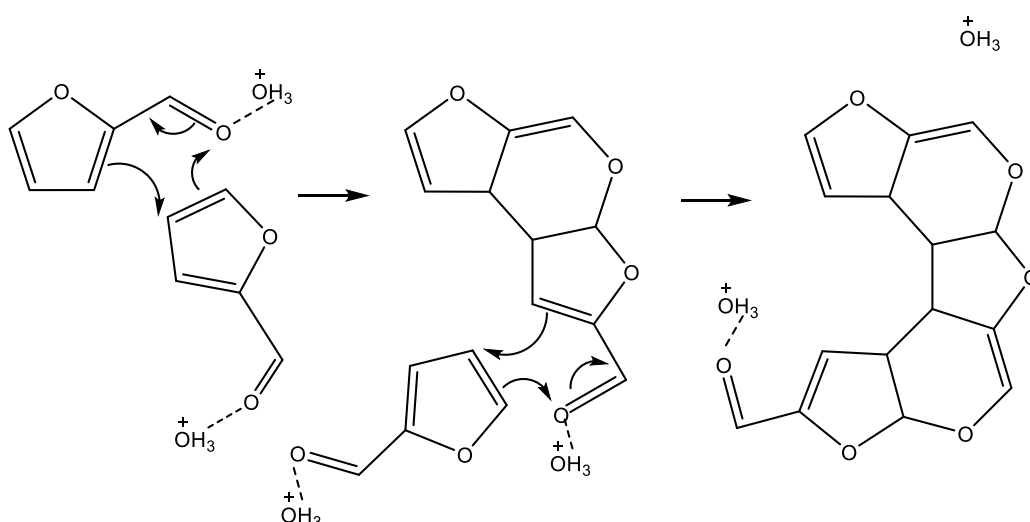
| <b>Repetição</b> | <b>Metanol</b> | <b>Etanol</b> | <b>Acetona</b> | <b>Ácido acético</b> | <b>Furfural</b> |
|------------------|----------------|---------------|----------------|----------------------|-----------------|
| <b>1</b>         | 95,2           | 96,2          | 91,2           | 90,4                 | 69,9            |
| <b>2</b>         | 105,0          | 104,8         | 94,3           | 106,5                | 78,3            |
| <b>3</b>         | 97,1           | 94,2          | 90,4           | 111,0                | 72,3            |
| <b>4</b>         | 106,3          | 101,6         | 95,1           | 109,1                | 76,8            |
| <b>Média</b>     | <b>100,9</b>   | <b>99,2</b>   | <b>92,8</b>    | <b>104,3</b>         | <b>74,3</b>     |
| <b>σ</b>         | 5,6            | 4,9           | 2,3            | 9,5                  | 3,9             |
| <b>CV</b>        | 5,5            | 4,9           | 2,5            | 9,1                  | 5,3             |

σ (desvio padrão); CV (coeficiente de variância).

Os resultados apresentados na Tabela 10 mostram que as recuperações foram excelentes para os compostos metanol, etanol, acetona e ácido acético variando entre 92,8% e 104,3%. Os coeficientes de variação apresentaram-se todos inferiores a 20%, transmitindo uma boa precisão ao método. Pois, segundo RIBANI

et al., (2004), a precisão de métodos de análise de misturas complexas por cromatografia gasosa só é aceita para valores de coeficientes de variação até 20%.

Para o composto furfural a recuperação não foi satisfatória, alcançou apenas 74,3%. Essa baixa recuperação pode ter ocorrido provavelmente pelo fato de o furfural ser suscetível a polimerização induzida por ácidos em elevadas temperaturas (MARISCAL et al., 2016). Na literatura, é mencionado que duas moléculas de furfural sofrem a reação de Diels-Alder, na qual ocorre adição de uma ligação dupla a um dieno conjugado, formando um anel com seis membros (LAMMINPÄÄ; AHOLA; TANSKANEN, 2014; DANON; VAN DER; JONG, 2013). Esta reação pode ser o passo de iniciação da polimerização do furfural como proposto na Figura 17. Após a iniciação, a cadeia do polímero cresce adicionando uma molécula de furfural de cada vez.



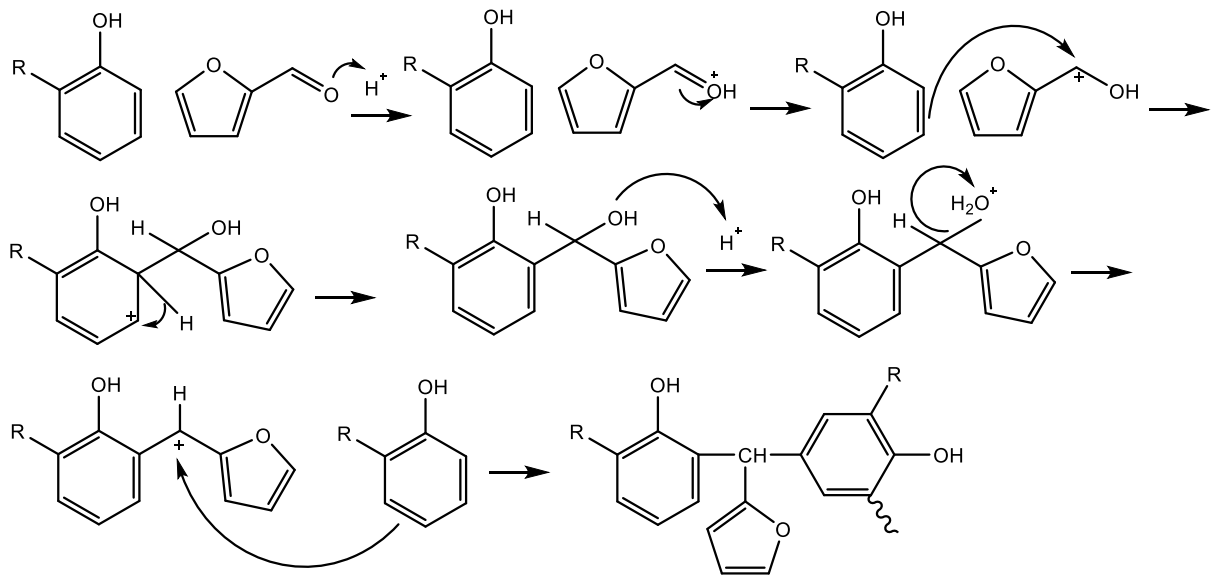
**Figura 17 – Polimerização do furfural.**

Fonte: Adaptado de Lamminpää; Ahola; Tanskanen, 2014.

De forma alternativa, segundo Gómez et al. (2009), a polimerização do furfural também pode acontecer com componentes fenólicos presentes no bio-óleo (Figura 18). A reação do fenol com o furfural em meio ácido ocorre com uma velocidade de reação proporcional à concentração de íon hidrônio. Primeiramente ocorrerá uma substituição eletrolítica no anel do componente fenólico, alterando sua reatividade e determinando a orientação da substituição nas posições orto e para em relação ao grupo hidroxila do anel aromático. Os ataques nas posições orto e para do anel aromático é favorecida com a utilização de solvente polar (ataque na posição para) e apolar (ataque na posição orto) no meio reacional. O meio ácido



catalisa a reação, protonando a carbonila do aldeído e aumentando a deficiência eletrônica do carbono da carbonila, deixando o carbono suscetível ao ataque nucleofílico do grupo fenólico, com alternância nas substituições nas posições orto e para (BORGES, 2004; DONGRE et al., 2015). A reação forma oligômeros de fenol-furfural por policondensação.



R= OCH<sub>3</sub> ou H

**Figura 18 – Reação do furfural com compostos fenólicos.**

Por isso, a recuperação baixa do furfural no bio-óleo se deve ao fato porque parte dele provavelmente sofreu polimerização.

## 5.7 ANÁLISE QUANTITATIVA DO BIO-ÓLEO

A partir das equações das retas, o bio-óleo foi quantificado e foram determinadas as concentrações de metanol, etanol, acetona, ácido acético e furfural (Tabela 11). A análise qualitativa foi realizada pela comparação dos tempos de retenção padrão e amostra.

**Tabela 11 – Resultados de concentração dos COVs do bio-óleo.**

|   | <b>Metanol</b>  | <b>Etanol</b>   | <b>Acetona</b>  | <b>Ácido acético</b> | <b>Furfural</b> |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------|-----------------|
| <b>Concentração na amostra <math>\mu\text{g}/\text{mg}</math></b> | 3,9 $\pm$ 0,3   | 2,6 $\pm$ 0,1   | 0,4 $\pm$ 0,00  | 111,3 $\pm$ 12,2     | 0,1 $\pm$ 0,00  |
| <b>Concentração na amostra %</b>                                  | 0,39 $\pm$ 0,03 | 0,26 $\pm$ 0,01 | 0,04 $\pm$ 0,00 | 11,13 $\pm$ 1,22     | 0,01 $\pm$ 0,00 |

O composto orgânico volátil de maior concentração na amostra de bio-óleo foi o ácido acético com 11,13%, e o de menor concentração foi para o furfural com 0,01%. Metanol apresentou concentração de 0,39%, etanol de 0,26% e a acetona 0,04%. Comparando os resultados obtidos com os do bio-óleo de pirólise de folhosas, a concentração de metanol foi de 0,44%, etanol 0,23%, e acetona 0,21% (WINDT; AZEEZ; MEIER, 2013), o que vem de acordo com os obtidos no presente trabalho.

Com os resultados obtidos nesse trabalho, a cromatografia gasosa com a técnica de headspace provou ser uma ótima alternativa para a determinação dos compostos orgânicos voláteis estudados, uma vez que, tendo em conta todas as condições estabelecidas, obedeceu a todos os parâmetros necessários à validação de um método.

A metodologia desenvolvida no presente trabalho pode ser utilizada para a identificação e quantificação em bio-óleo de diferentes tipos de biomassa de madeiras, pois embora a matriz seja complexa, os diferentes compostos presentes nas matrizes possuem a mesma classe química (i.e. fenóis, furanos, hidratos de açúcares).

## 6 CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou um método simples e rápido, não usando etapas de preparação de amostra, desenvolvido para caracterizar compostos orgânicos voláteis em amostras de bio-óleo por HS/EC-CG/DIC.

A técnica HS/EC para os compostos metanol, etanol, acetona, ácido acético e furfural foi desenvolvida, com tempo de 7 minutos a 90 °C.

Para a quantificação dos compostos foi escolhido o menor volume de 4 µL de bio-óleo, devido a perda da relação linear em quantidades maiores de bio-óleo para o analito ácido acético.

Os limites de detecção variaram de 0,13 - 0,16 µg. O composto orgânico volátil de maior concentração na amostra de bio-óleo foi o ácido acético com 11,13%, seguido de metanol com 0,39%, etanol 0,26%, acetona 0,04% e furfural 0,01%.

O método mostrou uma excelente exatidão avaliado pelo teste de recuperação onde os valores encontrados para o metanol, etanol, acetona e ácido acético foram respectivamente 100,9%, 99,2%, 92,8%, e 104,3%. Já para o furfural a recuperação foi baixa, cerca 74,3% devido a sua provável auto-polimerização e polimerização com compostos fenólicos presentes no bio-óleo.

## REFERÊNCIAS

ALONSO, L.; FRAGA, M. J. Simple and rapid analysis for quantitation of the most importante volatile flavor compound in yogurt by headspace gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatographic Science**, v. 39, p. 297-300, 2001.

ALMEIDA, M. B. B. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico**. 2008. 167 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2008.

BIERMANN, C. J. **Handbook of Pulping and Papermaking**. 2.ed. San Diego: Editora Academic Press Inc., 1996.

BORGES, S. G. **Síntese e caracterização de resinas fenólicas líquidas do tipo novolaca aplicáveis no processo de pultrusão**. 2004. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2004.

BRIDGWATER, A. V. Thermal biomass conversion and utilization – biomass information system. Luxembourg: Office for Official Publication of the European Communities, 1 ed., p. 147, 1996.

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

BRIDGWATER, A. V. TOFT, A. J.; BRAMMER, J. G. A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, n. 6, p. 181-248, 2002.

BRIDGWATER, A.V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, n. 2-3, p. 87-102, 2003.

BRIDGWATER, A.V. Upgrading biomass fast pyrolysis liquids. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 31, n. 2, p. 261-268, 2012.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. **Energy Fuels**, v.18, n.2, p. 590–598, 2004.

DANON B.; VAN DER AA L.; JONG, W. Furfural degradation in a dilute acidic and saline solution in the presence of glucose. **Carbohydrate Research**, v. 375, p.145–152, 2013.

DEMIRBAS, A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. **Energy Conversion and Management**, v. 41, n. 6, p. 633–646, 2000.

DONGRE, P.; DRISCOLL, M.; AMIDON, T.; BUJANOVIC, B. Lignin-Furfural Based Adhesives. **Energies**, v. 8, p. 7897-7914, 2015.

FENGEL, D. WEGENER, G. **Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Walter de Gruyter, Inc. New York, 1989.

GLASSER, W. G.; KELLY, S. S. **Lignin**. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. 2<sup>o</sup> ed. New York: Editora John Wiley & Sons, p.795-796,1985.

GOBATO, E. A. A. F; LANÇAS, F. M. Comparação entre injeção na coluna ("on-column") e headspace dinâmico na determinação de benzeno, tolueno e xilenos (BTX) em amostras de água. **Quím. Nova**, v. 24, n. 2, p. 176-179, 2001.

GÓMEZ, E. O.; ROCHA, J. D.; PEREZ, J. M. M.; PEREZ, L. E. B. **Pirólise rápida de materiais lignocelulósicos para produção de bio-óleo**. In: Biomassa para energia. Campinas: Editora Unicamp, p. 353 – 416, 2009.

GÓMEZ, E.O. A tecnologia de pirólise no contexto da produção moderna de biocombustíveis: Uma visão perspectiva. Março de 2009. <[http://ambientes.ambientebrasil.com.br/energia/artigos\\_energia/a\\_tecnologia\\_de\\_pirólise\\_no\\_contexto\\_da\\_producao\\_moderna\\_de\\_biocombustivies%3A\\_uma\\_visao\\_perspectiva.html](http://ambientes.ambientebrasil.com.br/energia/artigos_energia/a_tecnologia_de_pirólise_no_contexto_da_producao_moderna_de_biocombustivies%3A_uma_visao_perspectiva.html)>. Acesso: 16/12/16.

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. **Química Nova**, v. 33, n. 4, p. 781-786, 2010.

HU, H. C.; CHAI, X. S. Determination of methanol in pulp washing filtrates by desiccated full evaporation headspace gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1222, p. 1–4, 2012.

HU, H. C.; TIAN, Y. X.; JIN, H. J.; CHAI, X. S.; BARNES, D. G. A New Headspace Gas Chromatographic Method for the Determination of Methanol Content in Paper Materials Used for Food and Drink Packaging. **J. Agric. Food Chem.**, v.61, n. 39, p. 9362–9365, 2013.

HU, H. C.; YANG, X. F.; HE, T. T.; HUANG, L. L.; CHEN, L. H. Rapid Method for Simultaneous Determination of the Acetic Acid and Furfural Contents in Lignocellulosic Hydrolysate by Full Evaporation Headspace Gas Chromatography. **Energy Fuels**, v. 29, n. 11, p. 7428–7432, 2015.

KROHL, D. R. **Pirólise rápida de folhas de bananeira em reator de Leito fluidizado**. 2014. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Programa de Mestrado em Engenharia de Processos, a Universidade da Região de Joinville - UNIVILLE, Santa Catarina, 2014.

KOLB, B.; ETTRE, L. S. **Static Headspace-Gas Chromatography**, Theory and Practice, 1st ed., Wiley – VCH, New York, 1997.

LAMMINPÄÄ, K.; AHOLA, J.; TANSKANEN, J. Kinetics of furfural destruction in a formic acid medium. **The Royal Society of Chemistry**, v. 4, p. 4, 60243-60248, 2014.

LI, H.; ZHAN, H.; FU, S.; LIU, M.; CHAI, X. S. Rapid determination of methanol in black liquors by full evaporation headspace gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1175, p. 133–136, 2007.

LI, H.; CHAI, X. S.; DENG, Y.; ZHAN, H.; FU, S. Rapid determination of ethanol in fermentation liquor by full evaporation headspace gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 169–172, 2009.

LI, H.; CHAI, X. S.; ZHAN, H.; FU, S. Rapid determination of furfural in biomass hydrolysate by full evaporation headspace gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, p. 7616–7619, 2010.

LU, B.; XU, A.; WANG, J. Cation does matter: how cationic structure affects the dissolution of cellulose in ionic liquids. **Green Chem.**, v. 16, pp. 1326–1335, 2014.

MARISCAL, R.; MAIRELES-TORRES, P.; OJEDA, B. M.; SÁDABA, A. I.; GRANADOS, M. L. Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. **Energy Environ. Sci.**, v. 9, p. 1144-1189, 2016.

MARKELOV, M.; GUZOWSKI, J.P. Matrix independent headspace gas-chromatographic analysis – The full evaporation technique. **Analytica Chimica Acta**, v. 276, p. 235–245, 1993.

MEIER, D.; WINDT, M. **Analysis of bio-oil**. In: Transformation of Biomass: theory to Practice. New York: John Wiley & Sons Inc, p. 227-256, 2014.

MESA, J. M.; ROCHA, J. D.; OLIVARES, E.; BARBOZA, L. A.; BROSSARD, L. E.; BROSSARD JUNIOR, L. E. Pirólise rápida em leito fluidizado: uma opção para transformar biomassa em energia limpa. **Revista Analytica**, n. 4, p. 32-36, 2003.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848-889, 2006.

OOSTDIJK, J.; LYNAM, K.; VICKERS, A. **Trace Analysis of volatile organic acids with the Agilent J&W DB-624UI GC Column**. Agilent Technologies, 2012. <<https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991845EN.pdf>>. Acesso: 03/03/16.

PARREIRA, F. V.; CARDEAL, Z. L. Amostragem de compostos orgânicos voláteis no ar utilizando a técnica de microextração em fase sólida. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 646- 654, 2005.

PASTORE, T. C. M. **Estudos do efeito da radiação ultravioleta em madeiras por espectroscopias raman (ft-raman), de refletância difusa no infravermelho (drift) e no visível (cie-l\*a\*b\*)**. 2004. 131 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade de Brasília (UnB), Brasília, 2004.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G; COLLINS, C.H; JARDIM, I.C.S.F.; MELO, L.F.C. Validação em Métodos Cromatográficos e Efetroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 774-780, 2004.

ROCHA, J. D.; PÉREZ, J. M.M.; CORTEZ, L. A. B. **Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa**, curso internacional “Energia na Indústria de Açúcar e Ácool” UNIFEI, 2004. <[http://www.nest.unifei.edu.br/portugues/pags/novidades/curso\\_cyted/files/pdf/Tema%202%20Processos%20e%20Tecnologias%20para%20a%20Conversao%20do%20Bagaco%20em%20Energia%20e%20Combustiveis/Pirolise.pdf](http://www.nest.unifei.edu.br/portugues/pags/novidades/curso_cyted/files/pdf/Tema%202%20Processos%20e%20Tecnologias%20para%20a%20Conversao%20do%20Bagaco%20em%20Energia%20e%20Combustiveis/Pirolise.pdf)>. Acesso: 02/02/15.

RODRIGUES, T. O.; ROUSSET, P.; VALE, A.T.; B. FRANÇOIS. Bio-óleo: uma alternativa para valorização energética da biomassa. **Revista Brasileira de Energia**, vol. 17, n. 2, p. 39-56, 2011.

SANTANA, L. N. S. **Planta piloto de pirólise da UFU – Descrição, funcionamento, melhorias e processo de hidropirólise como otimização**. 2010. 33 f. Monografia de graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia (UFU), Minas Gerais, 2010

SANTI, T. **Brasil avança em tecnologia e projetos de biorrefinarias**. Revista O Papel, julho, 2016.

SILVA, N. L. C. **Produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassa residual da indústria de celulose**. 2010. 123 f. Dissertação (Mestre em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2010.

SNOW, N. H.; SLACK, G. C. Head-space analysis in modern gas chromatography. **TrAC**, v. 21, p. 608-617, 2002.

SORIA, A. C.; GARCÍA-SARRIÓ, M. G.; SANZ, M. L. Volatile sampling by headspace techniques. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 71, p. 85–99, 2015.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Quím. Nova**, v. 29, n.2, p. 338-350, 2006.

VALENTE, A. L. P.; AUGUSTO, F. Microextração por fase sólida. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 523-530, 2000.

WANG, Y.; McCAFFREY, J.; NORWOOD, D. L. Recent Advances in Headspace Gas Chromatography. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, v. 31, p. 1823-1851, 2008.

WINDT, M.; AZEEZ, A. M.; MEIER, D. Novel Gas Chromatography–Mass Spectrometry Methods for Characterization of Volatile Organic Compounds and Water in Fast Pyrolysis Liquids. **Energy Fuels**, v. 27, n.12, p. 7413–7423, 2013.

ZHANG, Z; PAWLISZIN, J. Headspace solid-phase microextraction. **Analytical Chemistry**, v. 65, p. 1843-1852, 1993.



ZHANG, C. Y.; LIN, N. B.; CHAI, X. S.; LI, Z.; BARNES, D. G. A rapid method for simultaneously determining ethanol and methanol content in wines by full evaporation headspace gas chromatography. **Food Chemistry**, v. 183, p. 169-172, 2015.

## APÊNDICE

### APÊNDICE A - Comparações entre colunas cromatográficas para análise dos COVs do bio-óleo

Inicialmente foram testadas algumas colunas cromatográficas para verificar a separação adequada dos analitos da matriz bio-óleo. O perfil cromatográfico dos COVs do bio-óleo foram verificados utilizando as seguintes colunas e condições cromatográficas:

NST 70 (fase: 70% cianopropil polisililfenileno 30% siloxano; 60 m × 0,25 µm × 0,25 mm). Programação do forno: temperatura inicial 40 °C com isoterma de 15 min, taxa de aquecimento de 25 °C.min<sup>-1</sup> até 200 °C com isoterma de 3 min.

DB 5-HT (fase: 5% fenil – metil polisiloxano; 25 m × 0,1 µm × 0,32 mm). Programação do forno: temperatura inicial 50 °C com isoterma de 15 min, taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> até 200 °C com isoterma de 3 min.

NST 100 (fase: polietilenoglicol; 30 m × 0,25 µm × 0,25 mm). Programação do forno: temperatura inicial 50 °C com isoterma de 5 min, taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> até 200 °C com isoterma de 3 min.

DB 17MS (fase: 50% fenil – metil polisiloxano; 30 m × 0,25 µm × 0,25 mm). Programação do forno: temperatura inicial 50 °C com isoterma de 5 min., taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> até 200 °C com isoterma de 3 min.

DB 225MS (fase: 50% cianopropilfenil – dimetil polisiloxano; 30 m × 0,25 µm × 0,25 mm). Programação do forno: temperatura inicial 35°C com isoterma de 4 min., taxa de aquecimento de 4 °C.min<sup>-1</sup> até 70 °C com isoterma de 10 min, e taxa de aquecimento de 20 °C.min<sup>-1</sup> até 240 °C.

DB 624 UI (fase: 6% cianopropil - metil polisiloxano; 30m × 0,25mm × 1,40 µm). Programação do forno: temperatura inicial 70 °C com isoterma de 30 min, taxa de aquecimento de 20 °C.min<sup>-1</sup> até 240 °C.

O dimetilsulfóxido (DMSO) foi escolhido como solvente para o bio-óleo, utilizando a proporção de 1:1. Para cada análise cromatográfica dos COVs do bio-óleo foram utilizados a técnica de headspace de evaporação completa (EC). Cerca de 10 µL de amostras foi introduzida em um frasco de 20 mL de HS. A amostra foi

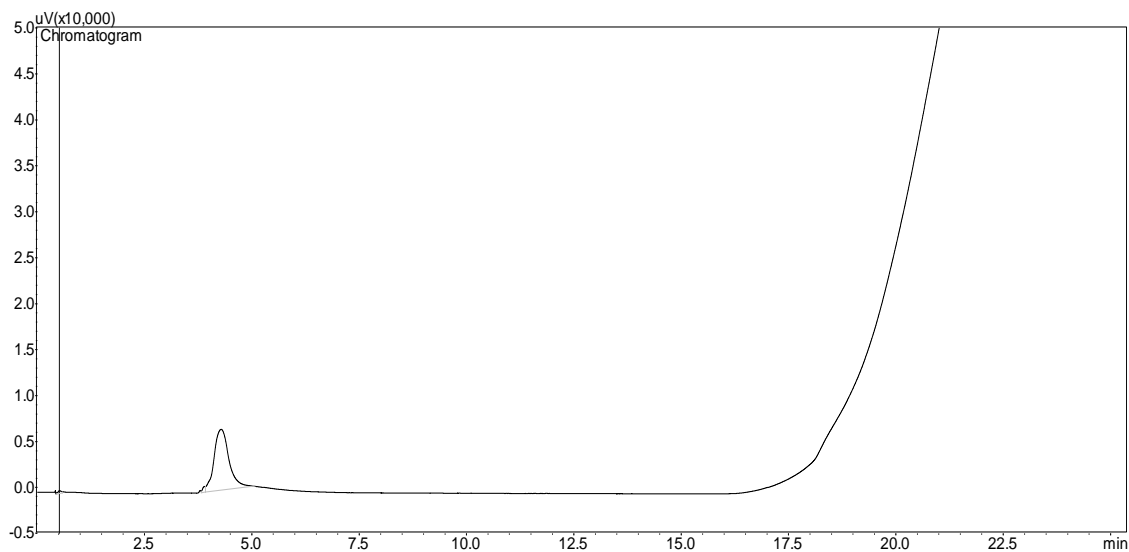
incubada a 110 °C durante 5 min, sendo 2,5 mL de vapor retirado automaticamente por meio de uma seringa HS aquecida a 110 °C e injetados no cromatógrafo (GC-2010 Plus/Shimadzu) com injetor no modo de divisão de fluxo 1:50 e temperatura do injetor 200 °C. Foi utilizado hélio como gás de arraste com fluxo constante de 2 mL min<sup>-1</sup>.

## **APÊNDICE B - Otimização das condições da análise cromatográfica e de solvente**

Para verificar a influência do solvente na amostra de bio-óleo, foram realizadas duas injeções, uma com o bio-óleo puro e outra com o solvente DMSO utilizando a proporção de 1:1. A separação foi realizada em uma coluna 624 UI. Programação do forno: temperatura inicial 70 °C com isoterma de 30 min., taxa de aquecimento de 20 °C.min<sup>-1</sup> até 240 °C. Cerca de 5 µL de amostra foi introduzida em um frasco de 20 mL de HS. A amostra foi incubada a 110 °C durante 5 min, sendo 2,5 mL de vapor retirado automaticamente por meio de uma seringa HS aquecida a 110 °C e injetados no cromatógrafo (GC-2010 Plus/Shimadzu) com detector de ionização de chamas (DIC) a uma temperatura de 300 °C, com injetor no modo de divisão de fluxo 1:25 e temperatura do injetor 200 °C.

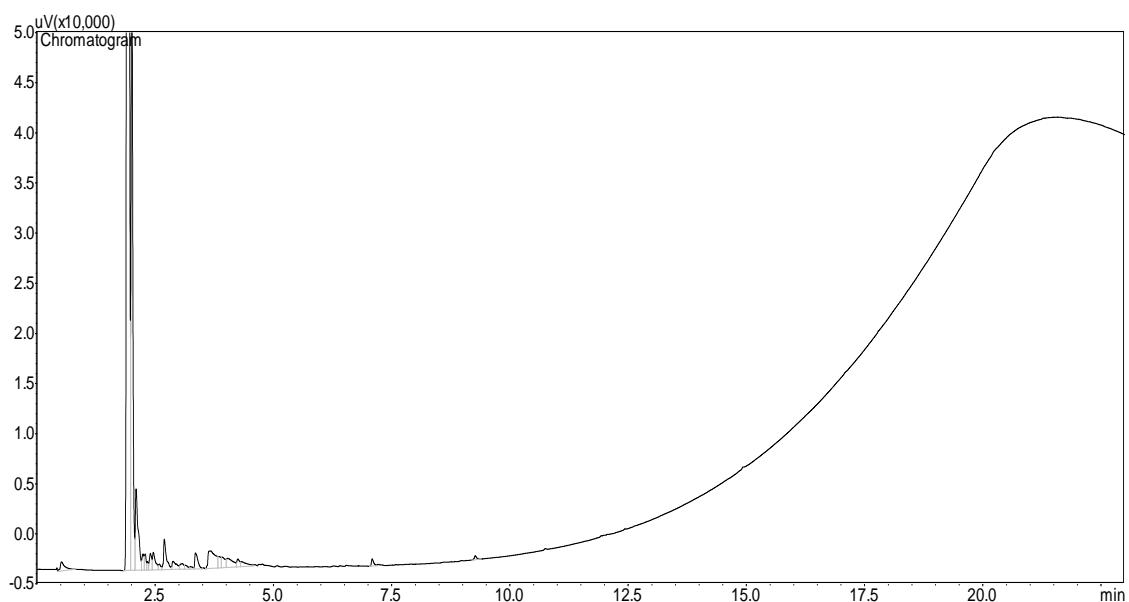
## **APÊNDICE C – Resultados para otimizações de colunas e de solvente**

A coluna NST 70, apresentou somente um pico no início da corrida, em torno de 4 min, o pico observado acima de 22 min se refere ao solvente DMSO (Figura 19). Essa coluna não foi satisfatória na separação dos COVs presentes no bio-óleo.



**Figura 19 – Cromatograma do bio-óleo:DMSO utilizando a coluna NST 70.**

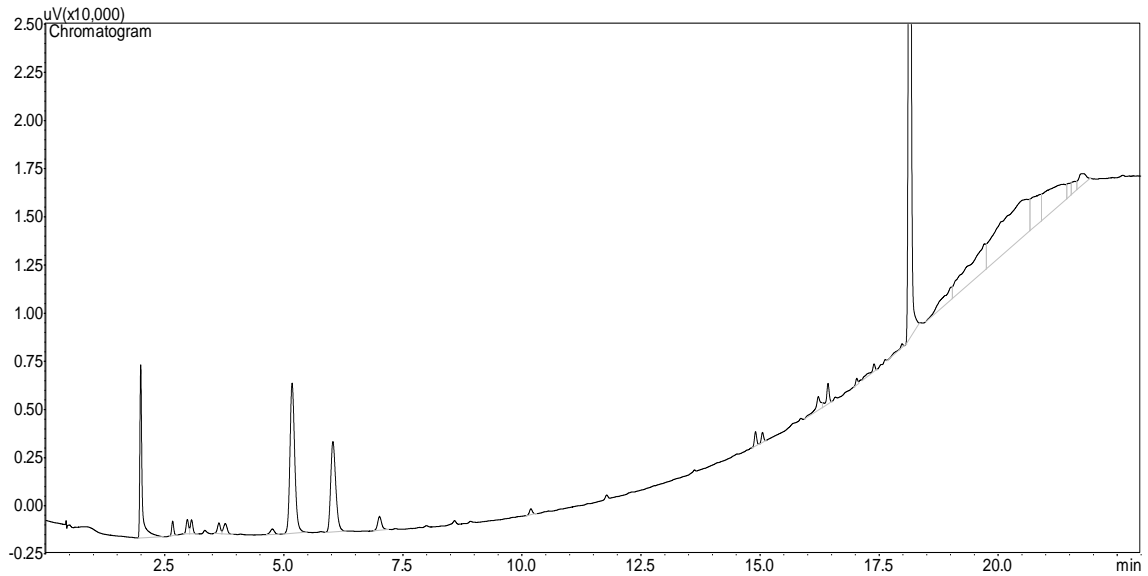
A segunda coluna testada foi DB5. O cromatograma apresenta um número maior de compostos (picos), mas com resolução baixa (coeluição) para os picos com tempo de retenção abaixo de 2,5 min. Um único pico em grande abundância foi verificado acima de 2,5 min (Figura 20). O pico do solvente não foi detectado com essa coluna.



**Figura 20 – Cromatograma do bio-óleo:DMSO utilizando a coluna DB 5-HT.**

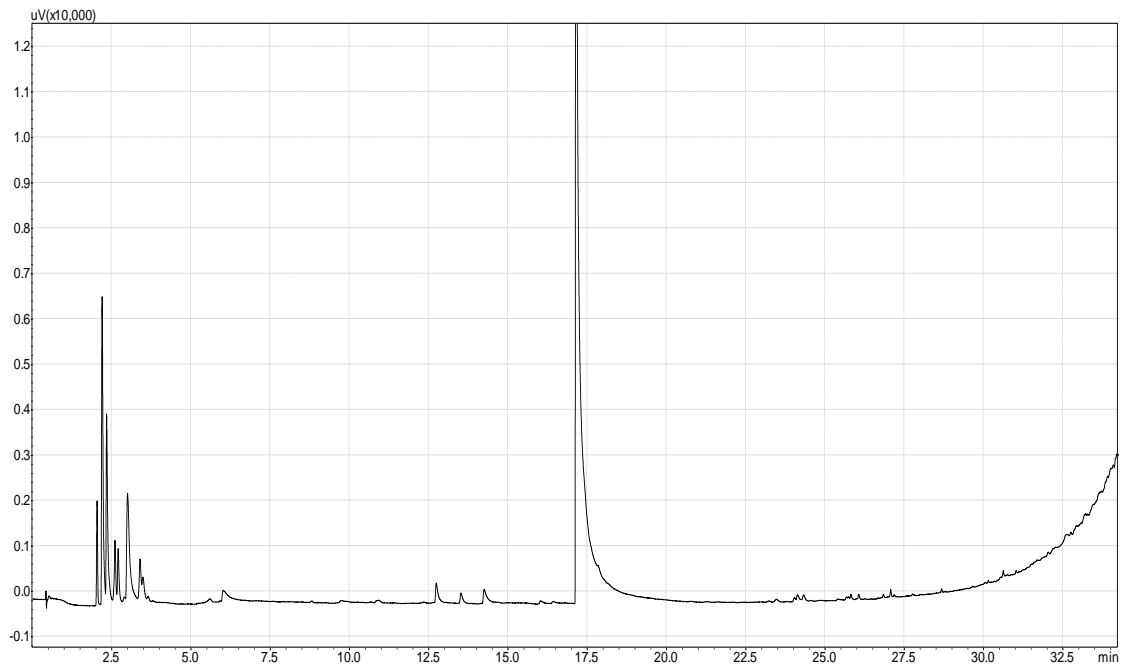
A coluna NST 100 apresentou uma melhor separação dos picos do bio-óleo comparado as colunas anteriores, na qual pode-se observar um número de 9 picos

presentes na amostra com tempo de eluição inferior ao DMSO (TR > 15,5) (Figura 21).



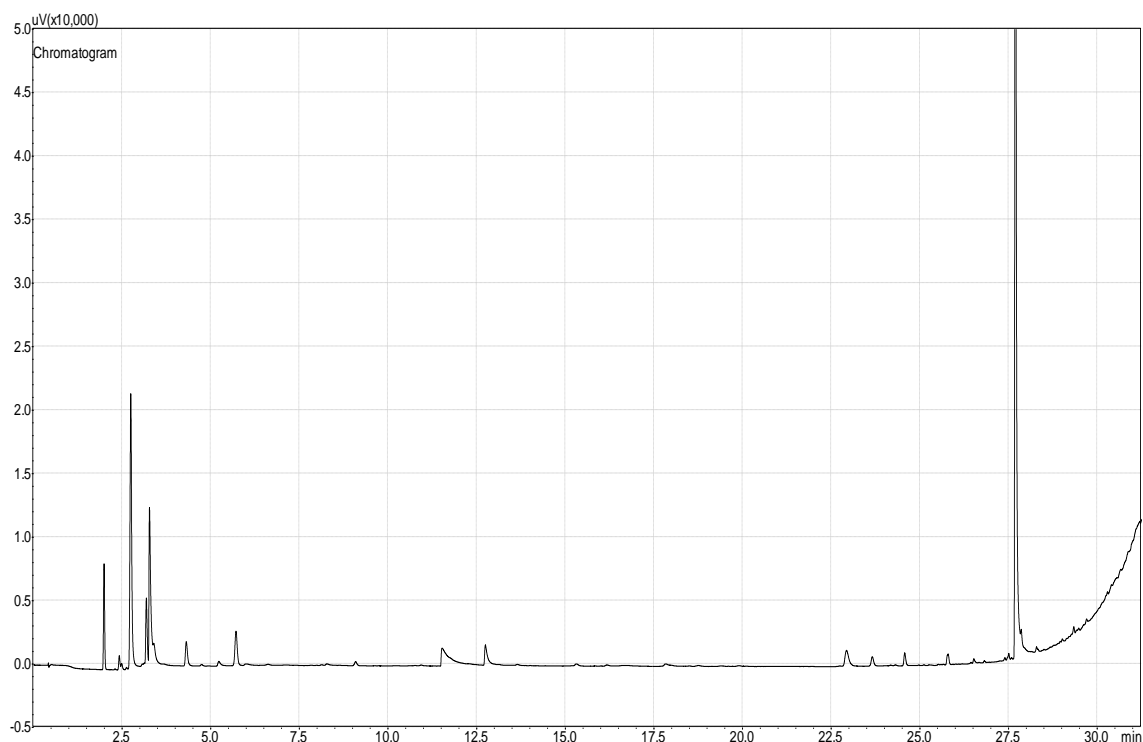
**Figura 21 – Cromatograma do bio-óleo:DMSO utilizando a coluna NST 100.**

A coluna DB 17MS apresentou 7 picos para o bio-óleo, mas a resolução dos picos não se apresentou satisfatória (Figura 22).



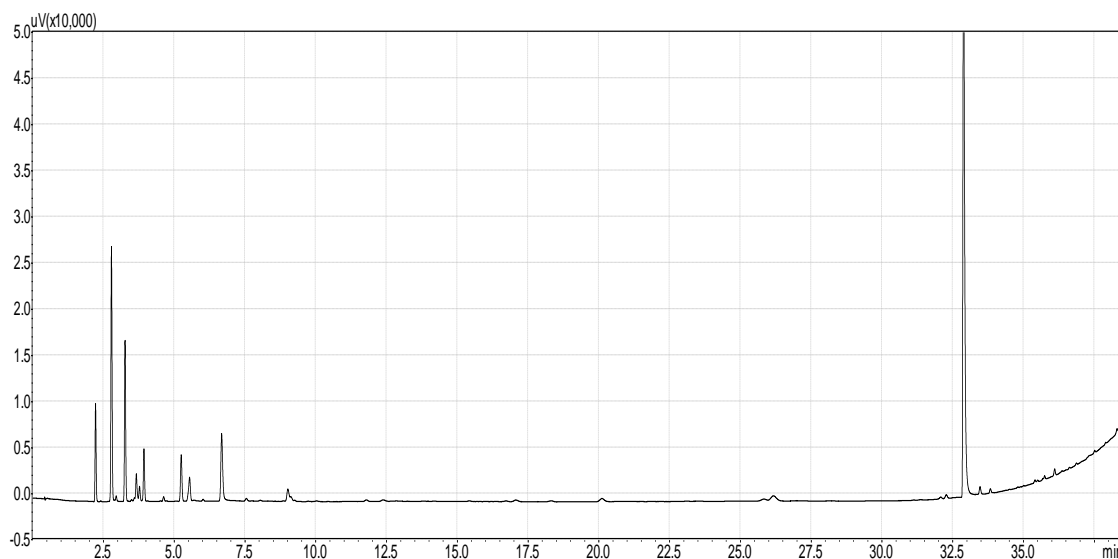
**Figura 22 – Cromatograma do bio-óleo:DMSO utilizando a coluna DB 17MS.**

Para a coluna DB 225MS os resultados foram mais satisfatórios que a coluna testada anteriormente, apareceram mais picos no cromatograma do bio-óleo (Figura 23), em três regiões distintas: (i) entre 2 e 6 min, (ii) entre 11 e 13 min e a (iii) entre 22 e 27 min. O pico que aparece em torno 27,5 min nos cromatogramas é o DMSO.



**Figura 23 – Cromatograma do bio-óleo:DMSO utilizando a coluna DB 225MS.**

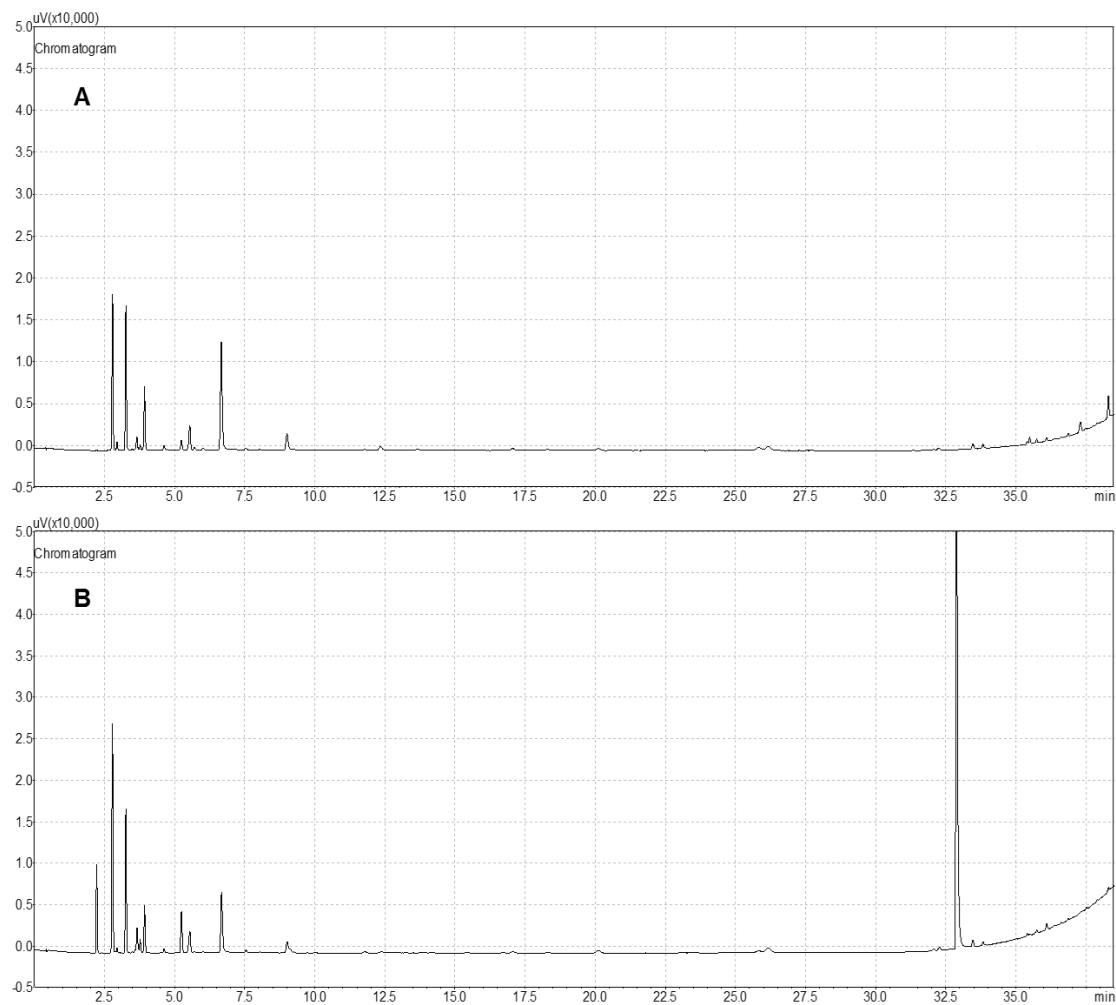
A coluna DB 624 UI os resultados foram mais satisfatórios que todas as colunas testadas anteriormente, apareceram mais picos e com melhores separações no cromatograma do bio-óleo (Figura 24). O pico que aparece em torno 32,5 min nos cromatogramas é o DMSO.



**Figura 24 – Cromatograma do bio-óleo:DMSO utilizando a coluna 624 UI.**

A coluna DB 624 UI apresentou os melhores resultados na separação dos picos do bio-óleo. Considerando sua fase estacionária contendo cianopropil 6%, e que ocorreu um aumento de resolução significativo quando comparando com a DB 225 (50% cianopropil) e com a NST 70 (70% cianopropil) pode-se concluir, que uma coluna com fase estacionária de baixa concentração de cianopropil melhorou a separação dos compostos presentes no bio-óleo. De fato, na literatura encontra-se a coluna DB 624UI como uma solução para a separação de compostos ácidos, fornecendo picos com boa simetria e resposta (OOSTDIJK et al., 2012) o que é importante para o objetivo do trabalho que busca quantificar os COVs majoritários presentes no bio-óleo.

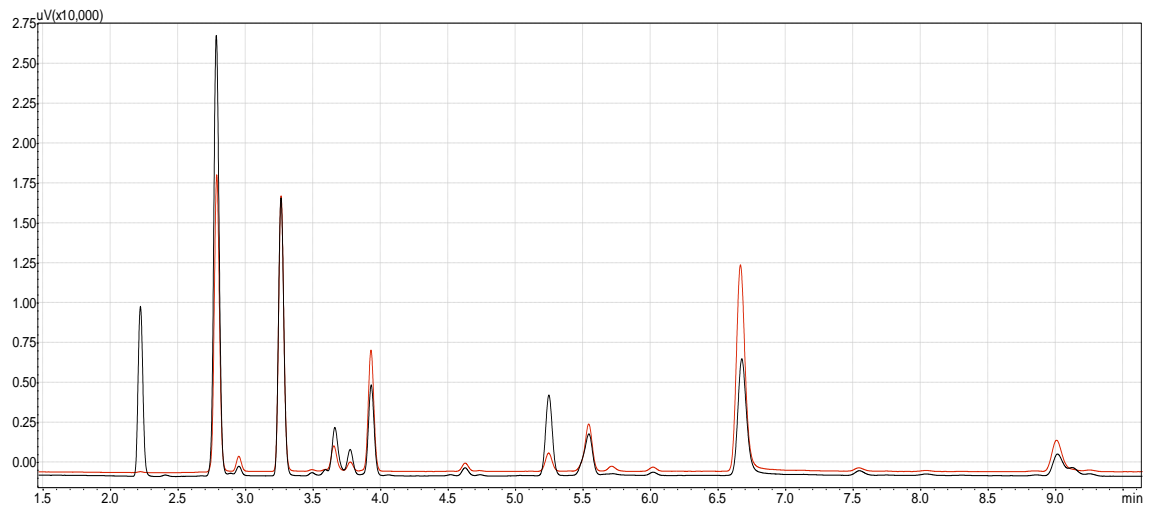
Pelos resultados obtidos foi utilizado a coluna cromatográfica 624 UI para caracterizar os COVs do bio-óleo. A Figura 25 mostra a separação dos compostos utilizando uma amostra de bio-óleo puro (Figura 25A) e de uma amostra de bio-óleo em DMSO (Figura 25B), respectivamente, utilizando a coluna 624 UI.



**Figura 25 – Cromatograma do bio-óleo puro (A), e do bio-óleo:DMSO (B).**

O solvente DMSO teve influência na separação dos compostos do bio-óleo (Figura 26), representado pela linha preta. A separação utilizando o solvente DMSO mostra a presença de um pico a mais entre o tempo de retenção (TR) 2 a 2,5 minutos. Também apresenta uma intensidade maior nos picos TR 2,6 e TR 5,2, e uma diminuição na intensidade do pico TR 6,6. Por esses resultados optamos em trabalhar com a amostra de bio-óleo puro e os padrões em água.





**Figura 26 – Comparação do bio-óleo puro (linha vermelha) e do bio-óleo:DMSO (linha preta).**