

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Aproveitamento dos Resíduos de Coco através da Pirólise: Uma Abordagem Analítica e Econômica

Tiago Schena

Tese de doutorado

**Profa. Dra. Elina Bastos Caramão
Orientadora**

Porto Alegre, Outubro/2019

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Aproveitamento dos Resíduos de Coco através da Pirólise: Uma Abordagem Analítica e Econômica

Tiago Schena

Tese apresentada como requisito parcial
para obtenção do título de Doutor em Química

Profa. Dra. Elina Bastos Caramão
Orientadora

Porto Alegre, Outubro/2019

DECLARAÇÃO DE AUTORIA

A presente Tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações, às quais estão devidamente citadas nos agradecimentos, no período de agosto de 2015 a julho de 2019, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação da Prof^a Dr^a. Elina Bastos Caramão.

Prof^a Dr^a Elina Bastos Caramão
Orientadora

Tiago Schena
Doutorando

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção de título de Doutor em Química e aprovada na sua forma final, pela orientadora e pela banca examinadora do Programa de Pós Graduação em Química (PPGQ) do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Elina Bastos Caramão

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Débora Tomasini (IFRS-Sertão)

Profa. Dra. Maria Cecília Vaz de Campos (IFSUL-Pelotas)

Profa. Dra. Rosângela Assis Jacques (PPGQ-UFRGS)

Profa. Dra. Cláudia Alcaraz Zini (PPGQ-UFRGS)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família e amigos que sempre estiveram comigo nesta importante etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao final desta caminhada agradeço a todas as pessoas que direta ou indiretamente estiveram me apoiando neste período.

Primeiramente agradeço a minha família, pais (Miguel Ângelo Schena e Dari José Vallandro), mães (Adelite Dalla Vecchia Schena e Terezina Oliva Vallandro) e irmão (Lucas Schena) pela força, compreensão e apoio prestados durante essa etapa.

Agradeço a Profa. Dra. Elina Bastos Caramão por aceitar o desafio de compartilhar seu conhecimento ao ser minha orientadora. Também sou muito grato pelo apoio oferecido pela professora Elina para realizar o doutorado sanduíche em Messina (Itália) no grupo de pesquisa do professor Luigi Mondello, esta experiência foi muito importante para meu crescimento pessoal e profissional. Agradeço a todos pesquisadores que tive a satisfação de trabalhar neste período em terras italianas, em especial ao Professor Dr Peter Quinto Tranchida, ao Dr Mariosimone Zoccali e aos estudantes Ivan Aloisi e Barbara Giocastro que me acolheram e compartilharam seu conhecimento.

Agradeço às professoras Rosângela Assis Jacques, Cláudia Alcaraz Zini, Carin von Mühlen e Gabriela Pereira da Silva Maciel e ao professor Thiago Rodrigues Bjerck pelos ensinamentos e atenção durante este período.

Sou muito grato a todos os pesquisadores do LAAO em especial Bruna Onorevoli, Allan do Santos Polidoro e Eliane Lazzari pela troca de conhecimentos e auxílio durante este período.

A todos alunos de iniciação científica do laboratório LAAO, especialmente a Aline Nunes e Laiza Shiroiwa pelo auxílio, empenho e comprometimento.

Aos meus amigos, que sempre estiveram presentes.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química pela contribuição à minha formação.

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

À CNPq e a CAPES, pelo financiamento.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA DURANTE O DOUTORADO

a) Trabalhos apresentados em congressos internacionais:

PRODUCTION OF BIO-OIL FROM RICE HUSK PYROLYSIS AND CHROMATOGRAPHIC CHARACTERIZATION BY HPLC/PDA AND GC×GC/QMS

Elina B. Caramao, Eliane Lazzari, Allan S. Polidoro, Bruna Onorevoli, Tiago Schena, Aline Nunes, Enelise Scapin, Rosângela A. Jacques. Apresentação de pôster no 42nd International Symposium on Capillary Chromatography and 15th GC×GC Symposium em 2018, Riva del Garda, Itália

GC×GC AND FAST-GC×GC APPLIED TO BIO-OIL ANALYSIS

Elina B. Caramao, Nathalia M. Conrado, Anne Raquel T. Cardoso, Tiago Schena, Thiago R. Bjerk, Laiza C. Krause, Carin von Muhlen. Apresentação oral no 42nd International Symposium on Capillary Chromatography and 15th GC×GC Symposium em 2018, Riva del Garda, Itália

COMPARISON OF FAST AND CONVENTIONAL GC×GC/TOFMS USING LIQUID CRYOGEN-FREE THERMAL MODULATOR FOR ANALYSIS OF COCONUT SHELL FIBER BIO-OIL

Thiago R. Bjerk, Tiago Schena, Carin Von Muhlen, Elina B. Caramão. Apresentação oral no 42nd International Symposium on Capillary Chromatography and 15th GC×GC Symposium em 2018, Riva del Garda, Itália

FLOW-MODULATION COMPREHENSIVE 2D GC WITHIN THE CONTEXT OF COMPLEX SAMPLE ANALYSES

Ivan Aloisi, Tiago Schena, Mariosimone Zoccali, Peter Q. Tranchida, Luigi Mondello. Apresentação oral no 10th Multidimensional Chromatography Workshop 2019, Liège, Bélgica.

PRELIMINARY STUDIES OF ACQUISITION RATE IN GC×GC ANALYSIS

Tiago. Schena; Thiago R. Bjerk, Carin von Mühlen, Elina. B. Caramão. Apresentação de poster no XVII Latin American Symposium on Chromatography and Related Techniques 2019, Aracaju, Sergipe.

EFFECTS OF ACQUISITION RATE IN CHROMATOGRAM QUALITY IN GC×GC ANALYSIS

Tiago. Schena; Thiago R. Bjerk, Carin von Mühlen, Elina. B. Caramão. Apresentação de poster no XVII Latin American Symposium on Chromatography and Related

Techniques 2019, Aracaju, Sergipe. Escolhido entre os melhores posters e premiado com a inscrição grátis para o próximo Colacro, que ocorrerá na Colômbia em 2020.

CHROMATOGRAPHIC CHARACTERIZATION OF BIO-OIL FROM FAST PYROLYSIS OF COCONUT FIBER

Rafael O. Farrapeira, Nathália M. Conrado, Tiago Schena, Jaderson K. Schneider, Carin von Mühlen, Laiza C. Krause, Elina. B. Caramão. Apresentação de poster no XVII Latin American Symposium on Chromatography and Related Techniques 2019, Aracaju, Sergipe.

GCxGC CHARACTERIZATION OF THE ACIDIC/BASIC/NEUTRAL FRACTIONS OF BIO-OIL FROM FAST PYROLYSIS OF COCONUT FIBERS

Rafael O. Farrapeira, Kevin R.S. Cruz, Tiago Schena, Carin von Mühlen, Laiza C. Krause, Elina. B. Caramão

b) artigos publicados:

FAST TWO-DIMENSIONAL GAS CHROMATOGRAPHY APPLIED IN THE CHARACTERIZATION OF BIO-OIL FROM THE PYROLYSIS OF COCONUT FIBERS

Tiago Schena, Rafael Farrapeira, Thiago R. Bjerk, Laiza C. Krause, Carin von Mühlen, Elina B. Caramão. *Separation Science plus 2* (2019); 89–99. Este artigo foi escolhido para capa deste volume.

PRODUCTION AND CHROMATOGRAPHIC CHARACTERIZATION OF BIO-OIL FROM THE PYROLYSIS OF MANGO SEED WASTE

Eliane Lazzari, Tiago Schena, Carmem Tatiane Primaz, Gabriela Pereira da Silva Maciel, Maria Elisabete Machado, Claudia Andrea Lima Cardoso, Rosangela Assis Jacques, Elina Bastos Caramão. *Industrial Crops & Products* 83 (2016) 529–536

CLASSIFICATION OF BIOMASS THROUGH THEIR PYROLYTIC BIO-OIL COMPOSITION USING FTIR AND PCA ANALYSIS

Eliane Lazzari, Tiago Schena, Marcelo Caetano Alexandre Marcelo, Carmem Tatiane Primaz, Aline Nunes Silva, Marco Flôres Ferrão, Thiago Bjerk, Elina Bastos Caramão. *Industrial Crops & Products* 111 (2018) 856–864

PRODUCTION OF ACTIVATED BIOCHAR FROM COCONUT FIBER FOR THE REMOVAL OF ORGANIC COMPOUNDS FROM PHENOLIC

Mozart Daltro Bispo, Jaderson Kleveston Schneider, Diego da Silva Oliveira, Debora Tomasini, Gabriela Pereira da Silva Maciel, Tiago Schena, Bruna Onorevoli, Thiago Rodrigues Bjerk, Rosângela Assis Jacques, Laiza Canielas Krause, Elina Bastos Caramão. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6 (2018) 2743–2750

INFLUENCE OF THE TEMPERATURE IN THE YIELD AND COMPOSITION OF THE BIO-OIL FROM THE PYROLYSIS OF SPENT COFFEE GROUNDS: CHARACTERIZATION BY COMPREHENSIVE TWO DIMENSIONAL GAS CHROMATOGRAPHY

Carmem T. Primaz, Tiago Schena, Eliane Lazzari, Elina B. Caramão, Rosângela A. Jacques. *Fuel* 232 (2018) 572-580

PRODUCTION OF RICE HUSK BIO-OIL AND COMPREHENSIVE CHARACTERIZATION (QUALITATIVE AND QUANTITATIVE) BY HPLC/PDA AND GC x GC/QMS

Eliane Lazzari, Allan dos Santos Polidoro, Bruna Onorevoli, Tiago Schena, Aline Nunes Silva, Enelise Scapin, Rosangela Assis Jacques, Elina Bastos Caramão. *Renewable Energy* 135 (2019) 554-565.

c) artigos enviados e ainda sem aceite:

COCONUT WASTE PYROLYSIS: CHARACTERIZATION AND ECONOMIC EVALUATION OF ITS PRODUCTS

Tiago Schena, Eliane Lazzari, Gabriela Pereira da Silva Maciel, Jaderson K. Schneider, Thiago Bjerck, Elina Bastos Caramão, submetido ao *Renewable Energy* em 8 de agosto de 2019.

SUMÁRIO

	Pag.
DECLARAÇÃO DE AUTORIA	ii
DEDICATÓRIA	iv
AGRADECIMENTOS	v
PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA DURANTE O DOUTORADO	vi
SUMÁRIO	ix
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xiv
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
1. INTRODUÇÃO	2
1.1 Objetivos	6
1.1.2. Objetivos Específicos	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1 O Coqueiro (<i>Cocos Nucifera Linn</i>)	9
2.1.1 Resíduo de Coco	10
2.2 Definição e Composição da Biomassa	13
2.3 Pirólise	15
2.3.1 Bio-Óleo	18
2.3.2 Biochar	19
2.3.2.1 Carvão Ativado	20
2.3.2.2 Modificação Ácida do Biochar e Carvão Ativado	21
2.4 Principais Técnicas de Caracterização de Biomassa e Derivados	21
2.4.1 Análise Elementar	21
2.4.2 Análise Termogravimétrica	22
2.4.3 Espectroscopia de Infravermelho	22
2.4.4 pH no Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ})	23
2.4.5 Isotermas de Adsorção de Nitrogênio – Brunauer Emmet Teller (BET)	23
2.4.6 Cromatografia Gasosa	24
2.4.6.1 Análise Qualitativa	27
2.4.6.2 Análise Quantitativa e Semi-Quantitativa	29
PARTE EXPERIMENTAL	31
Resumo da Parte Experimental	32
CAPÍTULO I	33
3. EXPERIMENTAL	34
3.1 Amostras	34
3.2 Materiais e Reagentes	34
3.3 Pirólise	35
3.4 Planejamento Experimental	36
3.5 Extração Líquido-Líquido do Bio-óleo	38
3.6 Análise por GC×GC/qMS	38
3.6.1 Processamento de Dados e Semi-quantificação	39
3.6.2 Avaliação do potencial de exploração econômica do bio-óleo	40
3.7 Produção dos Materiais Sólidos	41
3.7.1 Produção do Carvão Ativado por Processo Químico	41
3.7.2 Acidificação dos Produtos Sólidos	41
3.8 Caracterização dos Produtos Sólidos	42
3.8.1 Análise Elementar (CHN)	42
3.8.2 Análise Termogravimétrica (TGA)	42
3.8.3 Análise por Infravermelho	42

Continuação

	Pag.
3.8.4 Isotermas de Adsorção de Nitrogênio – Brunauer Emmet Teller (BET)	43
3.8.5 Análise de pH _{PCZ}	43
4. RESULTADOS	44
4.1 Análise da Biomassa	44
4.2 Planejamento Experimental	45
4.3 Análise Semi-quantitativa dos Compostos Majoritários Presentes no Bio-óleo de Fibra de Coco	48
4.4 Preparação dos Produtos Sólidos	54
4.5 Caracterização dos Produtos Sólidos	54
4.5.1 Análise Elementar (CHN) e pH _{PCZ}	54
4.5.2 Análise de TGA e Infravermelho	55
4.5.3 Análise da Área Superficial e Porosidade dos Materiais Sólidos	57
5 CONCLUSÕES DESTE CAPÍTULO	60
CAPÍTULO II	61
3. EXPERIMENTAL	62
3.1 Biomassa	62
3.2 Materiais e Reagentes	62
3.3 Pirólise Catalítica	62
3.4 Cromatografia Gasosa Monodimensional (GC/qMS)	63
3.5 Processamento de Dados e Classificação dos Compostos	63
4. RESULTADOS	65
4.1 Rendimentos dos Produtos de Pirólise	65
4.2 Composição dos bio-óleos anidros	68
4.2.1 Composição do bio-óleo da fibra de coco sem uso de catalisador	68
4.2.2 Composição do bio-óleo obtido por pirólise catalítica utilizando biochar e biochar-H (BC e BCH)	71
4.2.3 Composição do bio-óleo obtido por pirólise catalítica utilizando carvão ativado e carvão ativado-H	77
4.2.4 Comparação entre os bio-óleos gerados	82
5. CONCLUSÕES DESTE CAPÍTULO	84
CAPÍTULO III:	85
3. EXPERIMENTAL	86
3.1 Amostras	86
3.2 Análises Cromatográficas	86
3.3 Análise de dados	87
4 RESULTADOS	89
4.1 Otimização da taxa de aquecimento para <i>fast</i> -GC×GC	89
4.2 Avaliação da <i>fast</i> -GC×GC	93
4.2.1 Mistura de padrões	93
4.2.2 Análise da amostra real	100
5. CONCLUSÕES DESTE CAPÍTULO	105
CAPÍTULO IV	106
3. EXPERIMENTAL	107
3.1 Amostras	107
3.2 Análise cromatográfica	107
3.3 Análise dos dados	107
4. RESULTADOS	108
4.1 Análise qualitativa, intensidade e formato dos picos	108
4.2 Análise qualitativa dos compostos representativos da amostra de bio-óleo	117
5. CONCLUSÕES DESTE CAPÍTULO	124

Continuação

	Pag.
CONSIDERAÇÕES FINAIS	125
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS DO TRABALHO	126
REFERÊNCIAS	128
7. Referências Bibliográficas	129
ANEXOS	137
Anexo A	138
Anexo B	139

LISTA DE FIGURAS

	Pag.	
Fig.1	Corte longitudinal do coco destacando a sua estrutura	9
Fig.2	Resíduos de coco gerados a partir do consumo.	11
Fig.3	Estrutura da lignina (a) e principais precursores da lignina (b)	15
Fig.4	Cálculo para pH_{PCZ}	23
Fig.5	Fluxograma da parte experimental desenvolvida nesta Tese de Doutorado	32
Fig.6	Reator de pirólise utilizado neste estudo.	35
Fig.7	Resultado das análises de (a) TGA e (b) Infravermelho para a amostra de fibra da casca de coco usada neste trabalho	44
Fig.8	Rendimento dos diferentes produtos da pirólise da fibra de casca de coco	46
Fig.9	Distribuição das classes de compostos em termos de concentração ($mg\ g^{-1}$) dos principais compostos presentes no bio-óleo anidro da casca de coco segundo a análise por GCxGC/qMS	53
Fig.10	Resultado das análises de TGA e respectivas derivadas (DTG) do a) biochar, b) biochar-H; c) carvão ativado e carvão ativado-H	56
Fig.11	Resultado da análise por Epectroscopia no Infravermelho para os diferentes materiais sólidos oriundos da pirólise	57
Fig. 12	Curva de distribuição de microporos pelo método DFT para a) derivados do biochar e b) carvão ativado	59
Fig.13	Rendimentos dos diferentes produtos de pirólise. a) pirólise catalítica utilizando biochar, b) pirólise catalítica utilizando biochar acidificado c) pirólise catalítica utilizando carvão ativado, d) pirólise catalítica utilizando carvão ativado acidificado	66
Fig.14	Variação do teor de a) bio-óleo anidro e b) gases formados durante a pirólise com o aumento da quantidade de catalisador usado	67
Fig.15	Distribuição das classes de compostos em termos de concentração em $mg\ g^{-1}$ de bio-óleo da fibra da casca de coco segundo a análise por GC/qMS	69
Fig.16	Cromatograma de corrente iônica total (TIIC) obtido pela análise via GC/qMS do bio-óleo anidro de fibra de coco sem uso de catalisador	70
Fig.17	Distribuição das principais classes de compostos em concentração em $mg\ g^{-1}$ de bio-óleo, obtidos a partir da pirólise catalítica, utilizando-se biochar (BC) e biochar acidificado (BCH) como catalisadores segundo a análise por GC/qMS. Comparação com o bio-óleo original	71
Fig.18	Cromatograma de corrente iônica total (TIIC) obtido pela análise via GC/qMS dos bio-óleos obtidos a partir da pirólise catalítica utilizando biochar e biochar-H.	74
Fig.19	Distribuição das principais classes de compostos em concentração em $mg\ g^{-1}$ de bio-óleo, obtidos a partir da pirólise catalítica utilizando ABC e ABCH como catalisadores segundo a análise por GC/qMS. Comparação com o Bio-óleo original	77
Fig.20	Cromatograma de corrente iônica total (TIIC) obtido pela análise via GC/qMS dos bio-óleos obtidos a partir da pirólise catalítica utilizando carvão ativado e carvão ativado-H.	80
Fig.21	Gráfico comparativo das principais classes de compostos obtidos em todos os experimentos catalíticos. A – ácidos, aldeídos e cetonas; B – fenóis (alquilados, metóxi-fenóis e benzenodióis)	83
Fig.22	Diagramas de cores obtidos a partir da análise do bio-óleo da casca de coco usando A) Método 1, B) Método 2 e C) Método 3 via GCxGC/TOFMS, conforme Tabela XIV .	89
Fig.23	Número de compostos tentativamente identificados nos cromatogramas apresentados na Figura 22	90
Fig.24	Cromatogramas parciais do bio-óleo de casca de coco utilizando a) método 1, b) método 2 e c) método 3 via GCxGC/TOFMS (Tabela XIV). Os números 1 a 4 e a razão m/z correspondem aos seguintes compostos: FFA (60 m/z), C3-fenol (121 m/z), C1-metóxi-fenol (123 m/z, 138 m/z) e naftaleno-D8 (136 m/z) respectivamente.	92
Fig.25	Diagramas de cores obtidos a partir da análise do bio-óleo da casca de coco usando a) Método 2, b) Método 4, conforme Tabela XIV .	94
Fig.26	Cromatogramas parciais do bio-óleo de casca de coco mostrando as coeluições entre os picos a) 1 e 2 e b) 13 e 14 encontrados na análise fast-GCxGC. Os números dos picos e a razão massa carga correspondem aos picos apresentados na Tabela XVI .	96

Continuação...

Fig.27	Espectros de massa dos picos a) 13 (3-etil-fenol) e b) 3,5-dimetilfenol envolvidos na coeluição.	97
Fig.28	Sinal cromatográfico obtido através da análise da mistura de padrões usando (a) fast-GC×GC e (b) GC×GC convencional via GC×GC/TOFMS.	99
Fig.29	Diagrama de cores obtido a partir da análise do bio-óleo da fibra de coco usando fast-GC×GC via GC×GC/TOFMS system.	101
Fig.30	Análise qualitativa para a distribuição das classes de compostos em termos de (A) porcentagem de área e (B) número de picos presentes no bio-óleo, via fast-GC × GC/TOFMS.	102
Fig 31	Cromatogramas parciais do bio-óleo de casca de coco mostrando a coeluição entre metil-benzofurano (m/z 107) e dimetilfenol (m/z 131) adquiridos usando a) 300Hz b) 200Hz c) 100Hz d) 50Hz, e) 30Hz e f ₁) e f ₂) mostram o respectivo perfil de espectro de massas retirado da biblioteca de massas NIST para ambas moléculas.	110
Fig.32	Relação entre o número de compostos tentativamente identificados e taxa de aquisição	111
Fig.33	Cromatogramas de bio-óleo de casca de coco obtidos variando-se as taxas de aquisição utilizando um sistema de fast-GC×GC/TOFMS. Cromatograma parcial de uma região específica	112
Fig.34	Formação dos picos pelo sistema GC×GC/TOFMS em baixas e altas taxas de aquisição	113
Fig.35	Relação entre o ruído e taxa de aquisição	115
Fig.36	Cromatogramas parciais 2D e 3D obtidos usando a) 300 Hz, b) 200 Hz c) 100 Hz, d) 50 Hz e e) 30 Hz via análise GC×GC/TOFMS	116
Fig.37	Relação entre a1) w _{0,5} e b1) S/R com a taxa de aquisição para os compostos presentes nas Tabelas XIX e XX. Figuras a ₂ e b ₂ mostram o perfil geral encontrado em cada gráfico.	120
Fig. A1	Diagramas de cores da análise por GC×GC/qMS. (a) amostra da fase orgânica e (b) Mistura de padrões	138

LISTA DE TABELAS

	Pag.	
Tab.I	Propriedades da fibra de coco	11
Tab.II	Planejamento experimental empregado na pirólise da fibra de coco	37
Tab.III	Rendimentos dos diferentes produtos de pirólise obtidos a partir do planejamento experimental 3 ²	46
Tab.IV	Comparação de rendimentos de bio-óleos obtidos por pirólise rápida de diferentes biomassas	47
Tab.V	Resultados semi-quantitativos da análise dos principais compostos presentes no bio-óleo anidro da casca de coco segundo a análise por GCxGC/qMS	49
Tab.VI	Avaliação do valor agregado aproximado e aplicações industriais dos principais compostos presentes no bio-óleo anidro da fibra de coco	51
Tab.VII	Resultados da análise elementar e de pH _{PCZ} da biomassa e produtos sólidos obtidos a partir da pirólise	54
Tab.VIII	Área superficial dos materiais sólidos provenientes do produto sólido de pirólise.	57
Tab.IX	Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos presentes na amostra de bio-óleo anidro obtido sem o uso de catalisador, analisada por GC/qMS	69
Tab.X	Principais compostos tentativamente identificados na amostra de bio-óleo de fibra de coco e seus respectivos preços comerciais dado em R\$ por quilograma de biomassa utilizada no processo de pirólise	70
Tab.XI	Principais compostos tentativamente identificados nas amostras de bio-óleo obtido a partir da pirólise catalítica utilizando Biochar e Biochar-H como catalisadores e seu respectivo valor agregado aproximado	75
Tab.XII	Principais compostos tentativamente identificados nas amostras de bio-óleo obtido a partir da pirólise catalítica utilizando carvão ativado e carvão ativado-H como catalisadores e seu respectivo valor agregado aproximado	81
Tab.XIII	Composição da mistura de padrões	86
Tab.XIV	Condições utilizadas nos métodos de GCxGC e o respectivo tempo de análise de cada um dos métodos estudados	87
Tab.XV	Distribuição das classes de compostos em termos de número de compostos tentativamente identificados na análise da amostra de bio-óleo utilizando-se os diferentes métodos de <i>fast</i> -GCxGC propostos na Tabela XIV	90
Tab.XVI	Valores de largura a meia altura ($w_{0,5}$) dos picos na 1D e relação sinal ruído (S/R) obtidos nas análises <i>fast</i> -GCxGC e GCxGC-convencional	95
Tab.XVII	Número de compostos tentativamente identificados em amostras de bio-óleos analisadas via GCxGC convencional.	103
Tab.XVIII	Breve resumo da análise qualitativa dos cromatogramas obtidos variando-se as taxas de aquisição.	108
Tab.XIX	Análise qualitativa para os compostos com alta (H), média (M) e baixa (L) quantidades no bio-óleo de casca de coco usando 30 e 50 Hz via <i>fast</i> -GC x GC/TOFMS.	118
Tab.XX	Análise qualitativa para os compostos com alta (H), média (M) e baixa (L) quantidades no bio-óleo de casca de coco usando 100, 200 e 300 Hz via <i>fast</i> -GC x GC/TOFMS.	119
Tab. B1	Rendimento dos produtos de pirólise catalítica	139
Tab. B2	Identificação dos compostos presentes na amostra de bio-óleo, analisado por cromatografia gasosa monodimensional	140
Tab. B3	Identificação dos compostos presentes nas amostras de bio-óleo obtidos via pirólise catalítica da fibra de casca de coco utilizando biochar (BC) e biochar-H (BCH) como catalisadores, analisadas por cromatografia gasosa monodimensional.	142
Tab. B4	Identificação dos compostos presentes nas amostras de bio-óleo obtidos via pirólise catalítica da fibra de casca de coco utilizando carvão ativado (ABC) e carvão ativado-H (ABCH) como catalisadores, analisadas por cromatografia gasosa monodimensional	145

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AI-MCM-41: catalisador a base de silício e alumínio de fórmula $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ($n(\text{Si})/n(\text{Al})=25$);

¹D-GC: Cromatografia Gasosa monodimensional;

BET: Brunauer, Emmett and Teller;

CHN: análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio;

DTG: termogravimetria derivada, do inglês *Derivative Thermogravimetry*;

EMBRAPA: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária;

FTIR: espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (do inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*);

GC: cromatografia em fase gasosa (do inglês, *Gas Chromatography*);

GCxGC: cromatografia gasosa bidimensional abrangente (do inglês, *Comprehensive Two-dimensional Gas Chromatography*);

H-ZSM-5: catalisador acidificado, a base de silício de fórmula SiO_2 ;

H-Y-Zeolita: catalisador acidificado a base de silício e alumínio de fórmula $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ do tipo “y”

LTPRI: índice de retenção por programação linear de temperatura (do inglês, *Linear Temperature Programmed Retention Index*);

MS: espectrometria de massas (do inglês, *Mass Spectrometry*);

pH_{pcz}: pH no ponto de carga zero;

P.I.: padrão interno;

qMS: espectrometria de massas com analisadores quadrupolares (do inglês, *Quadrupole Mass Spectrometry*);

RF: fator de resposta (do inglês, *Response Factor*);

RSU: resíduo sólido urbano

TCD: Detector de Condutividade Térmica (do inglês, *Thermal Conductivity Detector*)

TGA: termogravimetria;

t_R: tempo de retenção;

TOFMS: espectrometria de massas por tempo de voo (do inglês, *Time Of Flight Mass Spectrometry*);

Y-Zeolita: catalisador a base de silício e alumínio de fórmula $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ do tipo “y”

ZSM-5: catalisador acidificado, a base de silício de fórmula SiO_2 ;

DPPP: ponto por pico (do inglês, *Data Point Per Peak*)

S/R: Relação sinal ruído

w_{0,5}: Largura do pico à meia altura

RESUMO

Os resíduos de coco representam um grande passivo ambiental nas regiões costeiras do Brasil em especial no Nordeste. Neste trabalho foi realizada a otimização do processo de pirólise deste resíduo para a geração de bio-óleo e biochar, que são os principais produtos da pirólise, reduzindo assim seu impacto ambiental e propondo formas de agregar valor aos resíduos de coco. Primeiramente a composição qualitativa e semi-quantitativa do bio-óleo foi determinada por GCxGC/qMS, apresentando elevada quantidade de compostos fenólicos, de alto valor agregado. Na sequência, o biochar foi caracterizado e testado como catalisador na produção de um bio-óleo com melhor composição química. A melhor condição de pirólise catalítica estudada foi utilizando 5% do biochar, aumentando em cerca de 75% no seu valor agregado aproximado, indicando a viabilidade de implementação de uma biorrefinaria baseada nos resíduos da agroindústria, em especial as cascas de coco verde. Desenvolveu-se também o primeiro método de *fast-GCxGC*, combinado com detector de espectrometria de massas por tempo de voo (TOFMS) para analisar amostras de bio-óleo, o qual apresentou um aumento no sinal cromatográfico e redução do ruído. O *fast-GCxGC* manteve todas as informações cromatográficas obtidas por GCxGC convencional, reduzindo drasticamente o tempo total de análise. Por fim, usando o método de *fast-GCxGC* otimizado, avaliou-se o efeito na variação da taxa de aquisição de dados sobre o resultado analítico, concluindo que, sob condições de *fast-GCxGC/TOFMS*, é importante usar taxas de aquisição mais altas (200-300 Hz), levando a melhoria na reconstrução do pico e a uma melhor caracterização da amostra.

ABSTRACT

Coconut waste represents a major environmental liability in the coastal regions of Brazil, especially in the Northeast. In this work, the pyrolysis process of this residue was optimized for the generation of bio-oil and biochar, which are the main products of pyrolysis, thus reducing its environmental impact and proposing ways to add value to these materials. Firstly, the qualitative and semi-quantitative composition of the bio-oil was determined by GC×GC/qMS, finding high amount of phenolic compounds, with high added value. Following this, the biochar was characterized and tested as a catalyst in the production of a bio-oil with better chemical composition. The best catalytic pyrolysis condition studied was 5% biochar, increasing 75% its approximated added value, indicating the feasibility of implementing a biorefinery based on agroindustry residues, especially green coconut shells. Subsequently, the first fast-GC×GC method combined with a time-of-flight mass spectrometer (TOFMS) was developed to analyze bio-oil samples, which showed an increase of the chromatographic signal and noise reduction. The *fast*-GC×GC maintained all chromatographic information obtained by conventional GC×GC, dramatically reducing the total analysis time. Finally, using the optimized fast-GC×GC method, it was evaluated the effect of data acquisition rate on the analytical result, concluding that on *fast*-GC×GC/TOFMS, it is important to use high acquisition rates (200-300 Hz), improving peak reconstruction and producing better sample characterization.

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A biomassa pode ser definida como todo recurso renovável que provém da matéria orgânica, de origem vegetal ou animal visando principalmente a produção de energia térmica e energia elétrica [1]. O aumento de sua utilização tem como principal vantagem a redução no consumo de combustíveis fósseis como, por exemplo, o petróleo.

O reaproveitamento da casca de coco pode ser considerado uma das mais importantes no contexto da geração de resíduos nas regiões litorâneas do Brasil, devido, principalmente, ao grande volume gerado. O Brasil é o 4º maior produtor mundial de coco, com produção aproximada de 2 milhões de toneladas, numa área de 267 mil ha de coqueiros [2].

As maiores plantações e consumo de coco concentram-se no Nordeste e as áreas de cultivo estão localizadas na faixa litorânea. Favorecida pelas condições de tropicalidade climática, a região detém aproximadamente 74 % da produção. Sergipe é o terceiro maior produtor no Brasil e responsável por 243.000 toneladas, estando atrás do Ceará e da Bahia [2-5].

O coqueiro (*Cocos nucifera L.*) possui duas variedades: a gigante e a anã. A variedade gigante é indicada para o segmento de coco seco (coco ralado) e a anã é subdividida em verde, amarelo e vermelho. Esta última é utilizada no mercado de água de coco. Em ambas as variedades, a casca de coco é descartada como um resíduo, que corresponde a cerca de 80% do seu peso bruto, não sendo aproveitado para nenhum outro fim. Este resíduo é descartado nas praias, ruas ou disposto no solo junto com outros materiais, causando poluição tanto pelo volume gerado, quanto pela lenta degradação e lixiviação de seus componentes para o solo e lençol freático. Dadas estas razões, é de suma importância a segregação e reaproveitamento deste resíduo [6].

Algumas iniciativas como a produção de briquetes, peças de artesanato, e substrato para a agricultura [7] têm sido realizadas na tentativa de reduzir o volume de resíduos e transformá-los em novos produtos. Uma alternativa viável de reaproveitamento deste resíduo consiste na produção de bio-óleo, através da pirólise. Neste processo, a matéria se decompõe em atmosfera inerte gerando líquidos, resíduo sólido e gases [7]. A completa caracterização dos produtos da

pirólise da fibra de coco é de grande importância, tendo como objetivo posterior a prospecção de possíveis aplicações de cada produto.

O produto líquido da pirólise (bio-óleo) possui um odor característico e apresenta uma coloração castanho escuro. Geralmente o bio-óleo possui duas fases, uma fase aquosa e outra orgânica. Esta última apresenta uma maior quantidade de compostos de alto valor agregado e de interesse industrial. A parte orgânica, ou bio-óleo propriamente dito, é uma mistura complexa de várias classes de compostos como, por exemplo, cetonas, fenóis, aldeídos e hidrocarbonetos [8].

A cromatografia gasosa monodimensional (¹D-GC) é uma das técnicas mais empregadas para a caracterização de compostos orgânicos presentes em determinadas amostras complexas, como os bio-óleos [8]. A principal limitação desta técnica está na dificuldade da separação de compostos coeluídos. Para solucionar os problemas enfrentados pela ¹D-GC, em 1991 Liu e Phillips [9] desenvolveram a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC), que apresenta maior poder de separação. Esta faz uso de duas colunas cromatográficas conectadas em série, possuindo diferentes mecanismos de separação e todo eluente da primeira coluna é introduzido na segunda coluna, preservando as características de separação obtidas na ¹D-GC. Entre as vantagens da GC×GC estão o aumento da qualidade do cromatograma gerado, desta forma um maior número de compostos podem ser separados em uma mesma análise [10–12]. Outra técnica que pode ser empregada para análise de bio-óleo é a *fast*-GC×GC. Nesta técnica usa-se colunas de dimensões menores e taxas de aquecimento maiores, possibilitando análises rápidas embora se mantendo a qualidade dos picos gerados na análise [13]. Os picos produzidos por tal técnica são extremamente estreitos, necessitando de detectores com altas taxas de aquisição [14]. Detectores de espectrometria de massa com analisadores por tempo de voo (TOFMS), podem ser utilizados para tal finalidade pois podem operar em taxas de aquisição de até 500 Hz [15].

O produto sólido gerado a partir da pirólise é denominado biochar, que consiste em um material rico em compostos inorgânicos (cinzas) e carbono residual. Para a caracterização do biochar pode-se utilizar diversos tipos de técnicas, tais como: análise elementar, na qual é possível medir os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio; espectroscopia no Infravermelho (IR, do inglês *Infrared*), muito utilizada para encontrar determinados grupos funcionais na amostra; análise termogravimétrica (TGA, do inglês *Thermogravimetric Analysis*),

utilizada na avaliação da decomposição térmica da amostra, verificando-se aproximadamente os teores de lignina, celulose, hemicelulose e cinzas; Isotherma de Adsorção de Nitrogênio, medindo o potencial como adsorvente, além de outras técnicas mais simples como o pH no ponto zero (pH_{PCZ}), a qual pode ser utilizada para verificar o pH da superfície de um material sólido [16–18].

Este trabalho visa aplicar a técnica de pirólise para a transformação do resíduo de coco em produtos de interesse biotecnológico como bio-óleo e biochar. Para esse fim, é necessário otimizar o processo de pirólise, incluindo o uso de catalisadores e fazer uma caracterização dos produtos sólidos e líquidos gerados a partir da biomassa original. No âmbito da análise via cromatografia gasosa bidimensional abrangente, a otimização de um método do tipo *fast-GC×GC* é importante, visto que reduz o tempo total de análise.

OBJETIVOS

1.1 Objetivos

- (I) Otimizar o processo de pirólise da fibra de coco utilizando planejamento experimental 3^2 com quadruplicata do ponto central e realizar a caracterização tanto do bio-óleo, quanto dos produtos gerados a partir do biochar.
- (II) Estudar o potencial dos derivados de biochar para utilização como catalisadores no processo de pirólise, visando a produção de um bio-óleo com maior valor agregado.
- (III) Otimizar e avaliar o método de *fast-GC×GC*, comparando-se com a *GC×GC* convencional.
- (IV) Avaliar o comportamento cromatográfico de uma amostra de bio-óleo analisada em diferentes taxas de aquisição via *fast-GC×GC*.

1.1.1. Objetivos Específicos

- (a) Otimizar as condições da pirólise rápida da fibra de coco usando uma metodologia de planejamento experimental fatorial 3^2 com adição do ponto central;
- (b) Produzir, a partir do biochar outros três materiais: biochar acidificado (biochar-H), carvão ativado e carvão ativado acidificado (carvão ativado-H), com a finalidade de aplicação catalítica;
- (c) Caracterizar a fibra de coco (biomassa original), o biochar, e os produtos derivados do biochar (biochar-H), carvão ativado e carvão ativado acidificado (carvão ativado-H) por TGA, CHN, BET e FTIR;
- (d) Caracterizar qualitativamente e aplicar método semiquantitativo usando fator de resposta para os principais compostos presentes no bio-óleo oriundo da fibra de coco usando a técnica de *GC×GC/qMS*;
- (e) Obter bio-óleo a partir da pirólise catalítica da fibra de coco utilizando os derivados de biochar e derivados de carvão ativado como catalisadores em diferentes proporções, pela técnica de pirólise rápida, em reator de leito fixo;
- (f) Analisar os bio-óleos usando a técnica de *GC/qMS*, caracterizar semiquantitativamente e qualitativamente as amostras e verificar o valor

agregado aproximado dos bio-óleos gerados correlacionando com o seu preço comercial.

- (g) Verificar a influência da taxa de aquecimento para a análise via *fast-GCxGC* utilizando a amostra de bio-óleo.
- (h) Verificar a qualidade dos parâmetros cromatográficos obtidos para uma amostra de padrões referentes ao bio-óleo analisados tanto por GCxGC convencional como por *fast-GCxGC*.
- (i) Caracterizar a amostra de bio-óleo obtida via *fast-GCxGC*, comparando-se os dados obtidos com dados da literatura.
- (j) Analisar a amostra de bio-óleo em condições de *fast-GCxGC* variando-se a taxa de aquisição de dados e verificando a influência deste parâmetro sobre a qualidade dos cromatogramas.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O Coqueiro (*Cocos Nucifera Linn*)

O coqueiro é uma cultura tropical, disseminada ao longo da faixa costeira entre os trópicos de Câncer e Capricórnio, largamente distribuída na Ásia, África, América Latina e região do Pacífico. É cultivado em aproximadamente 11,6 milhões de hectares em 86 países. No Brasil, o Gênero *Cocos* é constituído apenas pela espécie *Cocos nucifera L.* que é composta por algumas variedades, sendo as mais importantes, do ponto de vista agrônômico, socioeconômico e agroindustrial as espécies *Typicar* (variedade gigante) e *Nana* (variedade anã) [3,19]. A sua exploração ocorre principalmente na Região Nordeste [3,5,19].

A variedade *Nana*, ou coqueiro anão, é a mais recomendada para exploração comercial da água de coco. Nessa variedade estão presentes as cultivares amarela, verde e vermelha [20,21]. O coqueiro anão apresenta porte baixo (10 a 12 metros de altura), ciclo precoce, iniciando a produção, em média, após três anos de plantio, apresentando produção entre 120 a 150 frutos/planta/ano e com uma vida útil em torno de 35 a 40 anos.



Figura 1: Corte longitudinal do coco destacando a sua estrutura. (adaptada de: <https://www.mercagarden.com/huerto-urbano/701-la-fibra-de-coco-sustrato-ecologico.html>, acessado em 2 de agosto de 2019).

Segundo Ferri e Vasconcelos Sobrinho [22,23] o fruto do coqueiro pode ser estruturado nas seguintes partes: pericarpo, epicarpo, mesocarpo, endocarpo e albúmen (**Figura 1**).

a) Pericarpo – é a parte do fruto que envolve a semente (epicarpo + mesocarpo+ endocarpo);

a.1) Epicarpo (epiderme lisa) – é a camada externa do pericarpo, chamada de “casca” do fruto;

a.2) Mesocarpo – é a camada que fica entre o epicarpo e o endocarpo (não considera a semente) e, em geral é a parte mais desenvolvida do fruto. No caso do coco se constitui de fibras;

a.3) Endocarpo (camada pétreia que envolve a parte comestível) – é a camada mais interna do pericarpo. No caso do coco, o endocarpo forma a casca dura em torno da semente, possui três depressões circulares na base (buracos fechados, chamados carpelos) formando um triângulo, por onde sai o embrião;

b) Albúmen (endosperma) – é um tecido contendo substâncias nutritivas na semente, que vai solidificando à medida que o fruto amadurece.

O Brasil é um dos poucos países do mundo onde o coco é utilizado como fruta e/ou matéria prima para indústrias. Por exemplo, a polpa (albúmen sólido), pode ser empregada na produção de balas, doces, sorvetes, coco-ralado e leite-de-coco, e o líquido (albúmen líquido) usado como bebida. Nos demais países produtores, como a China, apenas o albúmen sólido do coco é utilizado para obtenção do óleo [19].

O epicarpo, mesocarpo e endocarpo são considerados resíduos da fruta e, geralmente, são dispostos em aterros sanitários e/ou lixões a céu aberto [3,4].

2.1.1 Resíduo de Coco

No Brasil, são produzidos aproximadamente 2,8 milhões de toneladas de coco ao ano, gerando cerca de 2,2 milhões de toneladas de resíduo. Este material é de difícil decomposição e provoca um significativo aumento, especialmente em cidades litorâneas no nordeste, nos depósitos de resíduos sólidos urbanos (RSU) em virtude do grande volume que representa [19,24]. A **Tabela I** mostra as principais propriedades físico-químicas da fibra do coco. Como pode ser observado na **Figura 2**, os resíduos do consumo do coco são descartados juntamente com o RSU (resíduos sólidos urbanos).

Tabela I: Propriedades da fibra de coco

Propriedades	Valores
pH	5,4
Condutividade	1,8 dS/m
Densidade	70 g/L
Porosidade total	95,6%
Retenção de água	538 mL/L
Lignina	35 a 45%
Celulose	23 a 43%
Hemicelulose	3 a 12%

Fonte: Adaptado de ARAGÃO et al., 2001 [25]



Figura 2: Resíduos de coco gerados a partir do consumo. (fonte <http://coopercocobsb.blogspot.com.br>, acessado em 02 de agosto de 2019)

Assim, novas pesquisas sobre uma alternativa para o reaproveitamento dessa biomassa surgiram, incluindo aplicações tecnológicas para as fibras da casca de coco. O conhecimento das características físico-químicas da fibra de coco é importante para propor uma aplicação viável para este resíduo. Alguns exemplos de usos já desenvolvidos para a fibra da casca de coco são:

a) Construção civil: elas podem ser incorporadas ao concreto, proporcionando uma melhora de algumas características ao produto final. A. Kanojia e Jain ^[26] realizaram misturas de casca de coco moídas com concreto e concluíram que a substituição do agregado convencional por casca de coco torna o concreto mais leve. A redução da densidade do concreto é de cerca de 7,5% quando se utiliza 40% de casca de coco na mistura. A resistência obtida ao adicionar fibra de coco ao concreto é mantida quando comparada ao concreto convencional. Ao aumentar a quantidade de resíduos no concreto, a quantidade de cimento adicionado aumenta para proporcionar a mesma resistência, tornando essas misturas inviáveis. Este estudo comprova que a fibra da casca de coco incorporada ao concreto gera um produto com características físicas ampliadas, porém a quantidade adicionada tem que ser cuidadosamente controlada para manter as vantagens de seu uso.

b) Artesanato: as principais atividades econômicas associadas à fibra de coco são o artesanato e a produção de alimentos através da utilização da sua polpa e água. Estas atividades estão principalmente localizadas na região nordeste. A confecção destes produtos atua como incremento da renda familiar e estimula o turismo ^[3].

c) Agropecuária: os resíduos da produção de coco são muito utilizados no fornecimento de nutrientes para o solo ^[23,25]. Para tal finalidade o resíduo do coco deve ser picado, desfibrado, triturado, limpo e seco ^[6]. O estudo de Carrijo e colaboradores ^[6] mostrou que o uso da fibra de coco verde na adubação para a produção de tomate, alcançou 13,2 kg m⁻² de frutos, cerca de 7,3% a mais que o substrato de resíduos de madeira (12,3 kg m⁻²). As propriedades físicas desta biomassa, tais como longa durabilidade, abundância da matéria prima e o baixo custo para o produtor, fazem da fibra de coco verde um importante substrato para o cultivo de hortaliças e flores ^[6].

d) Pirólise: Alguns estudos sobre pirólise da fibra da casca de coco já foram publicados. T. Rout e colaboradores ^[27] testaram temperaturas de pirólise de 450-600 °C com taxa de aquecimento de 20°C/min. O rendimento máximo de bio-óleo bruto gerado foi de 49,5%, quando foi usada uma temperatura de pirólise de 575 °C. A composição deste bio-óleo apresentou elevada quantidade de compostos aromáticos, seguido por alifáticos (Hidrocarbonetos e Ácidos graxos) e heterocíclicos (ciclopentenonas). A classe majoritária do bio-óleo foi a de fenóis que, quando somados representam 66,87% da área total do cromatograma. A faixa de átomos de

carbono por molécula esta situada entre C₇ - C₁₈. O biochar obtido durante a pirólise também apresentou características muito interessantes, como maior poder calorífico do que o da biomassa e superfície porosa com área de 515 m²g⁻¹. Com base neste estudo concluiu-se que o bio-óleo obtido da fibra de coco apresenta um alto conteúdo fenólico, sendo importante para indústria química. Além disso, o biochar possui um grande valor agregado, visto que pode ser aproveitado tanto para fins energéticos como para a produção de carvão ativado.

2.2 Definição e Composição da Biomassa

O termo biomassa é aplicado a toda matéria orgânica de origem animal ou vegetal que pode ser utilizada tanto na produção de energia como também na geração de produtos de alto valor agregado. Ela é uma forma indireta de aproveitamento da energia solar absorvida pelas plantas, já que resulta da conversão da luz do sol em energia química [28,29]. Pode-se classificar a biomassa quanto a sua origem em: biomassa de origem vegetal, de origem animal e urbana. A primeira é oriunda de resíduos agroindustriais, tais como cascas de arroz [30,31], planta e sabugo de milho [32,33], caroço de pêssego [34,35], etc. A biomassa de origem animal é aquele resíduo gerado pela criação de animais, tais como suínos, aves e bovinos [36,37]. E por último tem-se a biomassa de origem urbana como, por exemplo, o lodo de esgoto [38,39].

A biomassa é uma importante solução renovável para a substituição de recursos fósseis, pois ela apresenta muitas aplicações como a produção de combustíveis, via conversão catalítica [40], combustão direta, geração de produtos químicos e biomateriais [40]. Entre as principais vantagens de usar a biomassa como fonte de energia e produtos químicos, pode-se citar o desenvolvimento tecnológico do país e a geração de indústrias de transformação da biomassa, o que, como consequência, pode gerar empregos e contribuir para a recuperação de terras degradadas [41].

De maneira geral, a biomassa de origem vegetal, é formada por três classes de compostos: a celulose, a hemicelulose e a lignina [7,42]. A celulose é o material orgânico mais abundante produzido na biosfera, encontrada na matéria vegetal, em vários animais marinhos, e em algumas espécies de algas, fungos, bactérias e invertebrados [43,44]. A celulose consiste em um polissacarídeo, de elevada massa

molecular, constituído de D-glicose conectada através de ligações de β -1,4-glicosídicas. Os substituintes presentes na região equatorial da molécula garantem estabilidade da conformação cadeira de tais monômeros, o que diminui a sua flexibilidade, e a torna insolúvel em água [7,44,45]. As fibras de celulose proporcionam força à estrutura das plantas e correspondem a cerca de 40 a 50% do seu peso seco [46–48].

A hemicelulose é um polissacarídeo amorfo, heterogêneo e ramificado, que é cercado pela lignina. Esta, por sua vez, fornece uma capa protetora para as cadeias de hemicelulose e celulose. Em geral, as hemiceluloses são compostas por vários tipos de açúcares, tais como glucose, manose, galactose, xilose, arabinose, ácido 4-o-metilglucurônico e de resíduos de ácido galacturônico [7]. A hemicelulose é responsável por aproximadamente 25 a 35% da composição da biomassa [7,42,47,49].

A lignina é uma resina reticulada, amorfa e sem estrutura exata (**Figura 3 (a)**). É composta por um conjunto irregular de diversos grupos polifenólicos, ligados entre si de forma ramificada, apresentando assim, uma estrutura tridimensional complexa. Estes estão ligados predominantemente por ligações do tipo éter e carbono-carbono, ao contrário das ligações tipo acetal encontradas na celulose e hemicelulose [7,42].

Os três precursores monoméricos da lignina são o álcool p-cumarílico, álcool coniferílico (guaiacila) e álcool sinapílico (siringila) que diferem entre si devido ao número de grupamentos metoxil ligados ao anel fenólico (**Figura 3 (b)**) [48,50,51].

Também pode-se encontrar ligações covalentes entre a lignina e polissacáridos, o que aumenta fortemente a união adesiva entre fibras de celulose e hemicelulose com a lignina. A principal função da lignina é atuar como ligante na aglomeração dos componentes celulósicos e fibrosos, servindo como um escudo contra a destruição das fibras celulósicas pela ação microbiana ou fúngica [7,42,47].

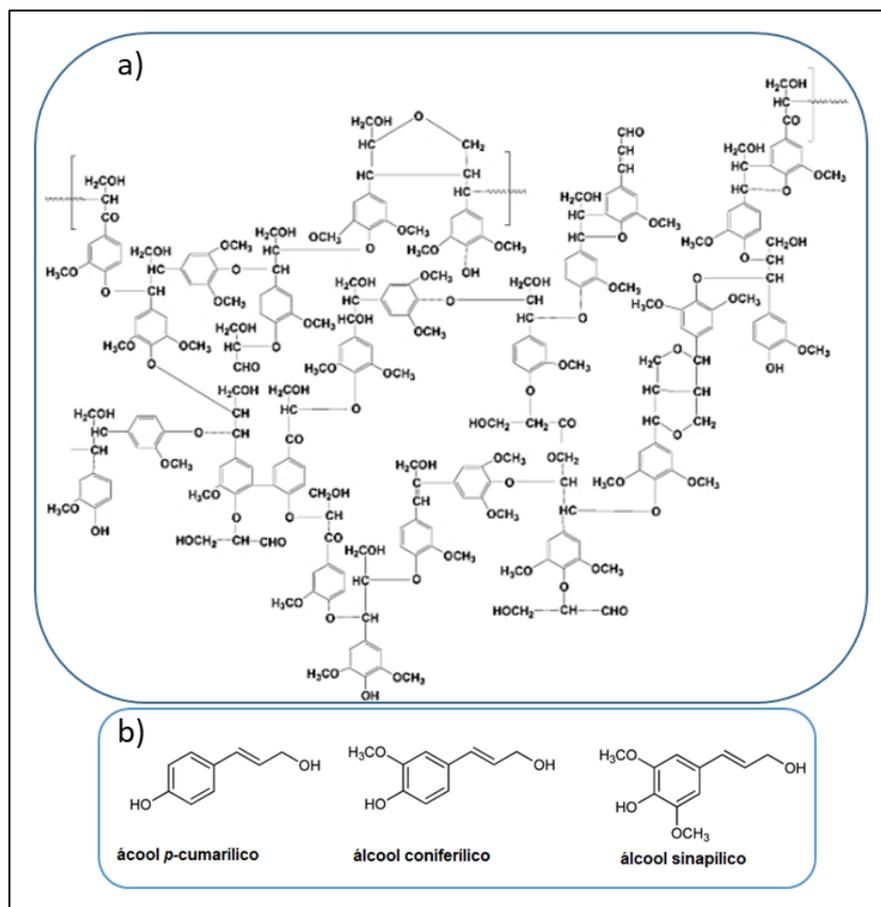


Figura 3: Estrutura da lignina **(a)** e principais precursores da lignina **(b)** Adaptado de Biswas *et al* [50].

2.3 Pirólise

De maneira geral, pirólise é a decomposição térmica de materiais na ausência de oxigênio ou em uma atmosfera com tal concentração deste gás que não ocorra combustão [7,52]. Os produtos gerados no processo pirolítico são gases, líquidos (bio-óleo) e resíduos sólidos. Para se maximizar a produção de um determinado produto da pirólise, alguns parâmetros do processo podem ser modificados. Os principais deles são:

a) Temperatura final de pirólise: quanto maiores as temperaturas utilizadas na pirólise, maiores as quantidades de produto gasoso formado, devido a maior quantidade de energia fornecida para o craqueamento da matéria orgânica [52]. As reações de despolimerização das cadeias poliméricas presentes na biomassa geralmente ocorrem em temperaturas entre 200 °C e 500 °C. Com o aumento da temperatura de pirólise, as reações de fragmentação aumentarão, gerando

compostos de baixo peso molecular, alguns dos quais não são condensáveis (H_2 , CO_2) [53,54].

b) Fluxo de gás inerte: este influencia no tempo em que os vapores ficarão em contato com as temperaturas do reator e condensador. Quanto maior o fluxo utilizado, maior será a quantidade de gases como principal produto da pirólise [55]. Ajustes cuidadosos devem ser realizados a fim de evitar um fluxo muito alto e a consequente perda de compostos e/ou carreamento de partículas de material sólido, pelo gás de arraste. O controle do fluxo consiste em uma etapa importante do processo e varia de acordo com o tipo e dimensões do reator. Quanto menor o fluxo, mais reações de rearranjo podem ocorrer, aumentando assim o teor de biochar [54].

c) Taxa de aquecimento: em baixas taxas de aquecimento (inferiores a $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), ocorre apenas a quebra das ligações químicas mais fracas, enquanto muitas outras permanecem estáveis. A estrutura do polímero é pouco afetada, o que favorece as reações de rearranjo, inibindo a formação de compostos voláteis. O emprego de altas taxas de aquecimento (superior a $100\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), favorece a quebra simultânea de muitos tipos de ligações químicas, o que leva à liberação de muitos compostos voláteis [53,54].

No processo de pirólise, existem diversas reações ocorrendo concomitantemente. Estas reações são influenciadas pelas condições de pirólise mencionadas anteriormente, bem como por ação de catalisadores [56]. As principais reações pirolíticas são as reações de despolimerização, fragmentação e rearranjo [54].

As reações de despolimerização são as mais importantes para a geração do bio-óleo. Estas reações promovem a quebra dos polímeros que compõem a biomassa (lignina, hemicelulose e celulose). Esta reação, que predomina em temperaturas de $400\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$, leva à formação dos monômeros formadores de cada um dos componentes da biomassa [57,58]. Esses compostos orgânicos são condensáveis a baixas temperaturas e são encontrados majoritariamente na fração orgânica do bio-óleo.

Neste contexto, as reações de despolimerização assumem um papel importante na pirólise pois são elas as responsáveis pela formação dos monômeros a partir da quebra dos biopolímeros para formação do bio-óleo [54]. Assim, a composição do bio-óleo é afetada pela composição da biomassa [59].

As reações de despolimerização das cadeias de celulose geram principalmente aldeídos e cetonas de baixo peso molecular tais como, 5-hidroximetil-2-furaldeído e 1-hidroxiopropan-2-ona, respectivamente [47,50]. Outros compostos que também são formados através de sua despolimerização são levoglucosano, levoglucosenona, furanos e furfurais. Qu *et al.* [60] realizaram a pirólise do resíduo da produção de amendoim (palha e casca). Como a composição da biomassa é basicamente celulose, o bio-óleo apresentou elevadas quantidades de derivados de açúcares bem como derivados de furano.

Os monômeros oriundos da despolimerização da hemicelulose são muito parecidos com aqueles da fragmentação da celulose. Pode-se citar ácidos, cetonas e aldeídos de baixa massa molecular tais como, ácido acético, 1-hidroxiopropan-2-ona e acetaldeído, respectivamente. Outras classes de compostos encontrados são piranonas, furanos e derivado de açúcares [50]. A pirólise de resíduos da produção de milho (planta) gerou um bio-óleo com elevada quantidade de aldeídos [60]. Isto se deve ao fato da biomassa conter grandes quantidades de hemicelulose em sua composição.

Já a despolimerização da lignina produz um bio-óleo com elevada quantidade de fenóis. Dentre a grande diversidade de compostos fenólicos encontrados no bio-óleo pode-se citar os metóxi-fenóis, benzenodióis, alquilfenóis, metóxi-benzenos, etc [50]. Butler *et al.* [61] comparou a composição dos produtos de pirólise de resíduos arbóreos de picea e salgueiro e verificou que a composição do bio-óleo produzido é basicamente compostos derivados de fenóis.

Para gerar maior quantidade de biochar no processo de pirólise, as reações de rearranjo devem ser maximizadas. Tais reações predominam em baixas temperaturas (350 °C) [54,57]. O mecanismo desta reação consiste em rearranjar os polímeros da biomassa em estruturas termicamente mais estáveis, ou seja, a biomassa é convertida em biochar [57]. Ao mesmo tempo que estas reações ocorrem, compostos de baixo peso molecular são liberados [54]. Biochar adicional também pode ser formado por re-polimerização destes compostos voláteis.

As reações de fragmentação, que são maximizadas em temperaturas superiores a 600 °C [54], provocam a quebra de ligações existentes das unidades de monômeros gerados a partir da despolimerização das cadeias de polímeros da biomassa. Estas reações podem ser tão intensas que os monômeros são totalmente craqueados gerando moléculas de baixo peso molecular [54,57,58]. Estas reações

também podem ser maximizadas utilizando catalisadores. Liu e colaboradores realizaram a pirólise catalítica de lignito utilizando a zeólita H-ZSM-5 [62]. Ao comparar os rendimentos da pirólise sem catalisador com a pirólise catalítica, os pesquisadores comprovaram que o rendimento de bio-óleo bruto diminuiu pela metade enquanto o teor de produtos gasosos praticamente dobrou.

2.3.1 Bio-óleo

O bio-óleo é o produto líquido derivado do processamento de biomassa através da pirólise e é uma mistura complexa de compostos orgânicos, composta predominantemente por fenóis, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos entre outros [12]. Apresenta baixa estabilidade, devido à reatividade dos compostos presentes no óleo [63], podendo sofrer polimerização e condensação ao longo do tempo. Essas reações são favorecidas pelo aumento de temperatura e na presença de ar e luz, resultando em um aumento de viscosidade e separação de fases [64,65].

Além da fase orgânica, que apresenta maior valor econômico, o bio-óleo possui a fase aquosa. Os compostos encontrados na fase aquosa são semelhantes àqueles encontrados no bio-óleo, geralmente contendo compostos de baixo peso molecular e pertencentes às classes de: ácidos, cetonas, aldeídos, fenóis e derivados de açúcares [66–68]. Devido às características supracitadas, o bio-óleo necessita passar por alguns processos de *upgrading* (melhoramento de um determinado produto) [69]. Assim, existem duas rotas principais de *upgrading* do bio-óleo: rota de craqueamento catalítico, que tem como finalidade produzir um bio-óleo com baixos teores de oxigênio, aumentando o poder calorífico e estabilidade do produto; e a de produção de insumos químicos, em que são utilizados catalisadores, promovendo maior formação de um determinado produto com alto valor agregado [69].

No craqueamento catalítico, os vapores produzidos na reação de pirólise sofrem sucessivas quebras dentro dos poros do catalisador para formar moléculas de baixo peso molecular (CO₂, H₂O). Embora o rendimento do bio-óleo diminua, há um aumento significativo da qualidade do produto, pois o teor de oxigênio diminui, aumentando assim seu poder calorífico [69]. Alguns exemplos de catalisadores utilizados na para promover as reações de craqueamento catalítico são: Al-MCM-41 [70], H-Y-Zeolita [71], H-ZSM-5 [72], silicalito [73], Y-Zeolita [73], ZSM-5 [74]. A principal

característica que tais catalisadores possuem em comum é possuir sítios ativos ácidos os quais auxiliam na desoxigenação do bio-óleo [69].

A rota de insumos químicos tem como finalidade aumentar as reações de despolimerização para que um produto de alto valor agregado seja gerado. Muitos produtos químicos de importância industrial podem ser extraídos destes bio-óleos, tais como fenóis, que são utilizados na indústria de resinas; ácidos orgânicos voláteis, utilizados para a formação de descongelantes; levoglucosano e hidroxiacetaldeídos, utilizados pelas indústrias farmacêutica, de fertilizante e de aromatizantes em produtos alimentares [1,46]. Um exemplo deste tipo de *upgrading* de bio-óleo pode ser observado no trabalho de Chang G. e colaboradores [75]. Através de análise qualitativa do bio-óleo obtido a partir da pirólise rápida da casca de palmeira, obteve-se uma área de 40,50% de rendimento em fenóis. Com a utilização de 20% de CaO durante o processo de pirólise, a área relativa ao fenol aumentou para 83,21%. Outro exemplo de catalisador utilizado para aumentar o teor de compostos fenólicos é o biochar. Norouzi et al [76] estudaram o comportamento catalítico do biochar de microalga na pirólise catalítica desta mesma microalga. Ao utilizar 40% de biochar na pirólise, a quantidade de fenóis dobrou quando comparada a pirólise não catalítica.

Com base nas informações supracitadas, o bio-óleo é um produto versátil e de grande importância gerado a partir da pirólise. A partir do *upgrading* deste produto pode-se aumentar ainda mais os seus usos industriais. Portanto, o emprego de catalisadores na pirólise deve ser avaliado criteriosamente antes de se realizar este processo.

2.3.2 Biochar

O biochar é o resíduo sólido rico em carbono, resultante da pirólise da biomassa. Este biochar consiste na parte lignocelulósica mais pesada, juntamente com a massa carbonosa residual, que é obtida durante a pirólise, além das cinzas geradas na queima dos compostos minerais [42].

O biochar pode ser usado como combustível, através de sua queima direta e também como aditivo do solo [69]. O uso do biochar de casca de arroz como fertilizante em campos de arroz tem sido uma prática comum na Ásia [39]. A adição de biochar ao solo renova os teores carbono, nitrogênio e outros nutrientes que foram

previamente utilizados pelas múltiplas colheitas ^[69]. Outra aplicação na agricultura está no trabalho de Mollinedo *et al.* ^[77], onde demonstraram que o biochar tem a capacidade de melhorar a capacidade de retenção de água de diferentes solos. Tendo-se observado um aumento de até 25% de retenção quando comparado a um solo sem biochar.

Devido à baixa área superficial do biochar, ele não pode ser aplicado como adsorvente. Mullen *et al.* ^[78] mediram a área superficial do biochar obtido através da pirólise de sabugo e do caule de milho, sendo verificado que a área superficial foi de 0,1 e 3,10 m²g⁻¹, respectivamente. Para suprir esta deficiência, é possível transformar este biochar, com baixa área superficial, em carvão ativado, este sendo conhecido por suas altas áreas superficiais.

2.3.2.1 Carvão Ativado

O carvão ativado é um material sólido conhecido por sua inércia química, estabilidade a altas temperaturas e características superficiais. O processo de fabricação do carvão ativado envolve dois estágios: a carbonização da matéria prima e a ativação do material carbonizado. Durante o processo de carbonização a biomassa é aquecida sob condições controladas e ocorre a remoção de água e materiais voláteis. A ativação consiste na retirada de resíduos orgânicos que estejam obstruindo os poros, resultando em uma forma de carvão mais poroso e, por isso, com maior área superficial ^[79–81].

O biochar obtido do processo de pirólise é um bom candidato para ser convertido em carvão ativado, visto que a pirólise tem a mesma função da etapa de carbonização ^[82]. A etapa de ativação pode ser realizada por um processo físico ou químico.

Na ativação física, agentes oxidantes, tais como o dióxido de carbono (CO₂), são injetados no carvão a elevadas temperaturas, entre 800 °C e 1000 °C. Como resultado, gases hidrogênio e monóxido de carbono são gerados e a estrutura porosa é formada devido às reações entre os agentes oxidantes e o material carbonáceo ^[83].

No processo químico de ativação, o material carbonáceo é colocado em contato com agentes químicos ativantes, que podem ser agentes ácidos, tais como o ácido fosfórico e cloreto de zinco, ou agentes básicos, como o hidróxido de sódio

e o hidróxido de potássio, submetidos ao aquecimento sob condições controladas de temperatura e pressão, geralmente condições mais brandas que as requeridas na ativação física [80,81,84].

Devido às características físico-químicas do carvão ativado, as suas aplicações estão associadas à adsorção de íons metálicos de água [85] e remoção de compostos fenólicos em amostras de água de rios [86].

2.3.2.2 Modificação Ácida do Biochar e Carvão Ativado

Existem vários métodos pelos quais as propriedades do biochar ou do carvão ativado podem ser modificadas quimicamente, fisicamente ou biologicamente através de tratamentos destes materiais sólidos [87]. Estes métodos incluem tratamentos como ácidos, bases, óxidos metálicos, materiais carbonosos, minerais de argila, compostos orgânicos e biofilmes. As finalidades destes tratamentos são (i) aumentar a área superficial do material, (ii) modificar ou melhorar as propriedades da superfície, ou (iii) usar a superfície como uma plataforma para incorporar outras substâncias [88]. Novamente, as principais utilizações destes materiais gerados são para processos adsortivos [88].

Uma modificação importante é a mudança do pH da superfície do material. A modificação ácida destes materiais ocorre pela oxidação dos seus sítios ativos, provocada pela adição de H_2SO_4 [89]. Esta modificação possibilita que tanto o biochar quanto o carvão ativado apresentem sítios ativos ácidos. Devido a este caráter ácido, eles podem ser relacionados com catalisadores que promovem reações de craqueamento catalítico no processo de pirólise [69], tais como zeólitas. Ainda não há estudos que empreguem tais materiais acidificados na pirólise catalítica, mas espera-se que o comportamento catalítico seja semelhante.

2.4 Principais Técnicas de Caracterização de Biomassa e Derivados

2.4.1 Análise Elementar

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

hélio e detectados usando um detector de condutividade térmica (TCD, do inglês *thermal conductivity detector*) [90–93].

2.4.2 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA, do inglês *Thermogravimetric Analysis*) é uma técnica destrutiva na qual se monitora a variação da massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo em um ambiente com atmosfera controlada, a fim de determinar a perda ou degradação de massa dos constituintes de uma amostra. No caso da biomassa, pode-se citar os seguintes componentes: água, cinzas, hemicelulose, celulose e lignina [55].

A análise das características da combustão permite obter um “perfil de queima” do material, definido como a representação da perda de peso em função da temperatura, em atmosfera inerte [94]. Para uma melhor visualização dos dados obtidos pela análise termogravimétrica (TG), é feita a sua derivada, (DTG, do inglês *Derivative Thermogravimetry*). Na DTG a perda de peso em função da temperatura é registrada através de picos, assim, cada pico corresponde a uma determinada classe de substâncias [55]. Do ponto de vista da caracterização da biomassa, a TGA é fundamental para estimar as temperaturas utilizadas no processo de pirólise [95,96], quando ainda não existem informações na literatura referentes à matriz em estudo.

2.4.3 Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho (IR, do inglês *Infrared spectroscopy*) está baseada na energia absorvida por uma ou mais moléculas orgânicas, que é convertida em vibrações moleculares. Este processo de absorção é quantizado e, em consequência, o espectro de rotação das moléculas consiste em uma série de linhas separadas. No espectro de infravermelho cada mudança de nível de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de nível de energia rotacional, gerando assim as bandas características dos grupos funcionais presentes na amostra [17].

A faixa do espectro eletromagnético de maior importância para a caracterização de materiais orgânicos está situada entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} [17].

A espectroscopia de IR é uma técnica de caracterização dos grupos funcionais de materiais líquidos ou sólidos. Inúmeros trabalhos constam da literatura,

empregando a IR como uma importante ferramenta para a identificação dos grupos funcionais de diferentes bio-óleos [97,98] e biomassas [99,100].

2.4.4 pH no Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

O pH_{PCZ} (pH no ponto de carga zero) é o parâmetro mais importante para a descrição das propriedades decorrentes da dupla camada elétrica de uma superfície. Com ele é possível determinar o potencial da dupla camada elétrica formada na superfície de um material, e como consequência o seu pH [101].

A determinação experimental do pH_{PCZ} consiste na medida da adsorção de ions H^+ e OH^- realizada pelos sítios ativos de um determinado material através de titulação potenciométrica. O valor do pH_{PCZ} é obtido a partir da plotagem dos valores de variação do pH (ΔpH) causado pela ação dos sítios ativos do material versus o valor de pH inicial. Quando o valor de ΔpH for igual a zero, encontra-se o valor de pH_{PCZ} (Figura 4).

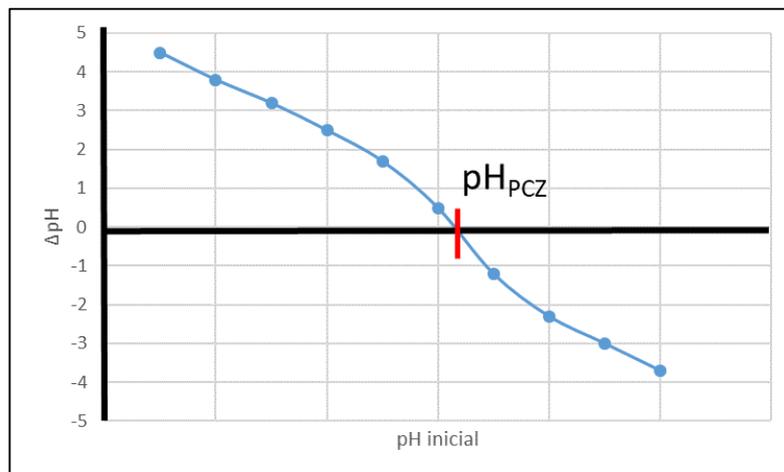


Figura 4: Cálculo para pH_{PCZ}

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

O método BET é utilizado para avaliar a porosidade de um sólido, podendo-se obter a determinação da sua área superficial total por unidade de massa. A equação BET foi desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller, em 1938 [102]. Para tal, obtém-se o volume da monocamada através do volume do gás adsorvido a uma determinada pressão. De um modo geral, pode-se explicar o método através da

teoria das multicamadas, segundo a qual, o equilíbrio que se estabelece entre a fase gasosa e a fase adsorvida, conduz a uma distribuição de porções da superfície cobertas por um número de moléculas que pode variar de zero ao infinito, sendo esta distribuição uma função da pressão de equilíbrio. O gás mais utilizado para essa determinação é o N₂, entretanto Ar e He também podem ser utilizados [103–105].

A classificação quanto ao tamanho de poros é especificada pela IUPAC: [106]

- Microporosos: poros de largura interna menor que 2 nm (20 Å);
- Mesoporos: poros de largura interna entre 2 nm e 50 nm (20 Å e 500 Å);
- Macroporos: os poros de largura interna maior que 50 nm (500 Å)

C. Hung e colaboradores [107] realizaram um estudo pirolítico do resíduo da produção de biogás variando as temperaturas de 300 a 900 °C. Através da técnica de BET verificaram que em temperaturas baixas o valor de área superficial do biochar gerado é baixo (próximo a zero), enquanto em temperaturas altas (800 e 900°C) esse valor aumenta, sendo aproximadamente 95 m²/g.

2.4.6 Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa (GC, do inglês *Gas Chromatography*) é uma técnica de separação de misturas por interação diferencial entre os analitos carregados pela fase móvel (gás), com a fase estacionária (líquido ou sólido) [108]. A separação dos componentes se dá pela interação com a fase estacionária. Se ela for apolar, a separação ocorre de acordo com a temperatura de ebulição dos constituintes da amostra. Se a fase estacionária for polar, a separação ocorre tanto devido às diferentes temperaturas de ebulição como também à polaridade dos componentes presentes na amostra [108].

Quando acoplada à espectrometria de massas (MS do inglês *mass spectroscopy*), os analitos são bombardeados por um feixe de elétrons, tendo-se, inicialmente, a ionização das moléculas do analito e, posteriormente a quebra em diversos fragmentos iônicos. Os íons são separados no analisador gerando o espectro de massas do composto eluído [109].

A cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas quadrupolar (GC/qMS) é uma das mais importantes técnicas de caracterização e identificação de compostos presentes em diferentes matrizes. As limitações dessa

técnica dependem de algumas características físico-químicas das amostras, tais como: a amostra deve ser volatilizável e termicamente estável [110].

A possibilidade de viabilizar rapidamente a separação, identificação e quantificação de um maior número de constituintes em misturas complexas, foi desenvolvida, em 1991, por Liu e Phillips [9] que introduziram o sistema bidimensional abrangente (GC×GC), consistindo de duas colunas capilares conectadas em série por um modulador. O termo “abrangente” é utilizado para designar que todo o efluente da primeira dimensão, ou uma parte representativa do mesmo, seja introduzido na segunda dimensão (2D), sem perda das características da separação na primeira dimensão (1D).

Na GC×GC duas colunas cromatográficas de diferentes mecanismos de separação são acopladas em série. Em um conjunto convencional, a primeira coluna, de dimensões convencionais, possui fase estacionária apolar, ou de baixa polaridade, onde o processo de separação ocorre por diferenças no ponto de ebulição dos analitos. A segunda coluna, mais curta (do tipo *fast*-GC) cuja fase estacionária é polar ou de média polaridade, separa os analitos principalmente pela sua polaridade.

O tamanho da segunda coluna é menor, pois ela deve receber os cortes primários da 1D, mantendo assim, a separação obtida pela primeira coluna. A diferença dos mecanismos de retenção de cada uma das duas colunas define a chamada ortogonalidade da técnica. O modulador é considerado o “coração” da técnica e é acoplado entre as duas colunas, tendo a função de amostrar e focalizar as estreitas frações eluídas da primeira coluna e, em seguida, liberar estas porções rapidamente para a segunda coluna. Os períodos de modulação devem ser ajustados a fim de que sejam compatíveis com o tempo de separação na segunda coluna, minimizando o alargamento da banda comprimida [9,111,112].

Análises cromatográficas bidimensionais geralmente são realizadas utilizando-se o seguinte conjunto de colunas: na primeira dimensão (1D), colunas com 30 ou 60 m de comprimento × 0,25 mm de diâmetro interno × 0,25 µm de espessura de fase estacionária; na segunda dimensão (2D), colunas mais curtas (1 a 2 m × 0,18 mm × 0,18 µm). Outra característica de análises GC×GC são as baixas taxas de aquecimento do forno (3-5 °C min⁻¹) [11,59,113]. Utilizando-se tais condições, temos como resultados longos tempos de análise, podendo chegar entre 1 a 2 horas [59,100].

Devido às inúmeras aplicações da GCxGC (academia e indústria), a importância de adotar-se técnicas do tipo *fast* (*fast*-GCxGC), é necessária para aumentar a produtividade e reduzir o custo da análise. Neste contexto, técnicas de cromatografia *fast* tem como objetivo reduzir o tempo total de análise conservando a qualidade dos resultados. [114]

Vários parâmetros podem afetar as análises do tipo *fast*- GCxGC. Dentre estes parâmetros, a temperatura, comprimento, diâmetro interno e espessura da fase estacionária das colunas ¹D e ²D são os principais [115]. Geralmente, neste tipo de análise, são utilizadas colunas de 10 m x 0,18 mm x 0,25 µm na ¹D e 1 m x 0,10 mm x 0,10 µm na ²D e a taxa de aquecimento utilizada é maior do que 10°C min⁻¹ [13,114,115]. Estudos recentes de *fast*-GCxGC comprovam que esta técnica é um aprimoramento da GCxGC convencional. A união de colunas cromatográficas do tipo *fast* (menores dimensões) com altas taxas de aquecimento aliam o aumento da detectabilidade dos compostos (devido ao incremento da razão S/R - sinal/ruído) com a diminuição do tempo total de análise [13,114,115]

Os detectores empregados na GCxGC devem possuir algumas características importantes para que possam ser utilizados tanto para análises convencionais como para *fast*-GCxGC. A principal delas é a velocidade de aquisição, que está relacionada com a capacidade de um detector rastrear uma rápida mudança de um perfil cromatográfico [116]. Os primeiros detectores com altas taxas de aquisição utilizados em análises GCxGC foram os detectores por ionização em chama (FID). Tais detectores possuem altas taxas de aquisição, de 50 a 200 Hz, sendo os mais usados por muitos anos, devido principalmente a sua robustez, reprodutibilidade e altas taxas de aquisição [14]. Posteriormente, detectores de espectrometria de massas começaram a ser introduzidos nesta técnica, permitindo ser adicionado ao sinal, a informação sobre o espectro de massas de um determinado composto [59,100,104,117]. O detector que melhor atende essas características é o de espectrometria de massas por tempo de voo (TOFMS, do inglês *time-of-flight mass spectrometry*), que permite a coleta de até 500 espectros de massa por segundo e a identificação dos analitos através da análise de seus espectros de massa. Atualmente, o analisador qMS consolidou sua aplicação no campo de GCxGC, devido ao desenvolvimento de sistemas que permitem altas taxas de aquisição de dados (valores de até 50 Hz), necessárias aos sistemas

bidimensionais, além de ser mais robusto e menos oneroso quando comparado ao TOFMS [112].

As técnicas cromatográficas, incluindo a GC×GC, são ferramentas importantes empregadas na caracterização e identificação dos compostos orgânicos presentes nos bio-óleos. Estudos mostrando o poder da técnica [100,113], variando condições cromatográficas [118,119] e caracterização de amostras têm sido alguns dos tópicos mais empregados. Dentre alguns estudos encontrados na literatura que empregam a GC mono e bidimensional com esta finalidade, pode-se citar: bio-óleo de silverskin [100], mamona [118], bio-óleo de pirólise catalítica de bagaço de cana e pinheiro [120], etc.

2.4.6.1 Análise Qualitativa

A análise qualitativa de uma amostra visa a identificação individual de todas as espécies contidas na mesma. As fontes de informações qualitativas em cromatografia estão nos tempos de retenção (t_R), dados obtidos a partir de cromatografia gasosa acoplada a detectores de espectrometria de massas e índices de retenção (RI, do inglês *Retention Indexes*) [121].

Por definição chamamos de tempo de retenção (t_R), de uma substância o tempo decorrido desde o instante em que a amostra foi introduzida na coluna até o instante em que se atinge o máximo do pico. O tempo de retenção é influenciado pela fase estacionária da coluna, pelo fluxo de gás de arraste e pelas características de cada componente [121]. A utilização dos tempos de retenção na análise qualitativa se baseia em injeções de padrões dos compostos alvo, desta forma realizamos a identificação positiva do analito, confirmando sua presença na amostra. Para este tipo de análise qualitativa, é necessário possuir acesso a uma grande variedade de padrões. Esta forma ainda é muito utilizada para a confirmação da presença do composto alvo em uma determinada amostra [122].

Detectores de espectrometria de massas acoplados à cromatografia gasosa tornaram-se importantes ferramentas para auxiliar na análise qualitativa de amostras complexas [121]. Esta técnica permite analisar de forma qualitativa, praticamente toda a amostra, uma vez que a cromatografia realiza a separação dos componentes da amostra, o detector de espectrometria de massas produz os espectros de massas e os compara com bibliotecas internas do software, apresentando ao final uma lista

dos possíveis compostos para aquele pico cromatográfico que chega ao detector [10,12,100].

Outra ferramenta muito importante que visa auxiliar na análise qualitativa por cromatografia é o índice de retenção segundo a equação de Van den Dool & Kratz [123]. O resultado desta equação é chamado de índice de retenção por programação linear de temperatura (LTPRI, do inglês, *Linear temperature programed retention indexes*). Para utilizar esta ferramenta deve-se, obrigatoriamente, analisar em paralelo uma solução que contenha uma série homóloga de hidrocarbonetos lineares, pois o tempo de retenção destes compostos será utilizado na equação abaixo (**Equação 1**)

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

Onde: $n = n^{\circ}$ de carbonos do alcano linear que elui imediatamente antes do composto considerado; $t_{R(i)}$ = tempo de retenção do pico em análise na amostra; $t_{R(n)}$ = tempo de retenção do alcano linear que elui imediatamente antes do composto considerado, e $t_{R(n+1)}$ corresponde ao tempo de retenção do alcano linear que elui imediatamente depois do composto considerado.

Os valores obtidos são comparados com bibliotecas que relacionam o valor de LTPRI com o nome do composto, seu espectro de massas, condições cromatográficas de análise, dentre outras. Uma biblioteca muito utilizada é a da NIST (do inglês, *National Institute of Standards and Technology*), podendo ser acessada no seguinte site: <http://webbook.nist.gov>.

Ao utilizar a comparação dos espectros de massas e o índice de retenção (LTPRI) realiza-se uma identificação tentativa de um determinado composto. Pois, a partir destas análises qualitativas obtêm-se a informação estrutural da molécula, com a indicação da presença de grupos funcionais e substituintes presentes no analito. Entretanto, a identificação completa só pode ser realizada com a co-injeção de padrões autênticos.

Existem vários trabalhos na literatura empregando tais ferramentas, especialmente quando a amostra é muito rica em compostos similares, sendo muito difícil e às vezes impossível, ter acesso a todos os padrões necessários para a

completa identificação. Os principais dizem respeito a análises de matrizes complexas [10,12,100].

2.4.6.2 Análise Quantitativa e Semi-Quantitativa

Existem duas formas para calcular a concentração de compostos presentes em bio-óleos em GCxGC. A análise quantitativa é realizada pelo método de calibração externa, onde é preparado uma curva de calibração para os compostos a serem quantificados. Já a análise semi-quantitativa, também chamada de método de calibração interna, baseia-se no cálculo do fator de resposta (RF, do inglês *Response Factor*) para um conjunto de padrões de compostos que estão presentes no bio-óleo.

Dentre esses métodos, recomenda-se a calibração externa quando se objetiva a quantificação de compostos alvo na amostra. Gallacher *et al.*[124] analisaram a composição química de creosoto (derivado do alcatrão) por GCxGC/TOFMS. Cerca de 230 componentes foram detectados e tentativamente identificados nas amostras e dentre esse total, foram quantificados somente sete, pelo método de calibração externa. Nesse estudo, os autores provam a eficiência do TOFMS para a quantificação de amostras complexas, entretanto, o método quantitativo proposto não permitiu a quantificação de um grande número de compostos, pois é necessário o acesso aos padrões de todos os compostos identificados na amostra para realizar a quantificação dos mesmos.

Por outro lado, a calibração interna, é um método mais versátil, especialmente para amostras complexas, pois permite estimar a concentração de maior número de compostos. O método de calibração interna, requer o uso de um padrão interno que, preferencialmente, seja similar aos compostos a serem quantificados. A semi-quantificação por esse método baseia-se no cálculo do valor do RF para cada analito, de acordo com a **Equação 2** [125].

$$RF = \frac{A_{\text{Pad}} \times C_{\text{P.I.}}}{C_{\text{Pad}} \times A_{\text{P.I.}}} \quad \text{Equação 2}$$

Onde: C é a concentração, A é a área do pico, Pad é o padrão presente na mistura de padrões e P.I. representa o padrão interno.

Michailof *et al.* [125] realizaram a semi-quantificação de amostras de bio-óleo, por GCxGC/TOFMS, usando os valores de RF calculados experimentalmente para

39 compostos padrões. Os autores utilizaram como padrão interno o fenol-D6 (deuterado). Os valores de RF calculados experimentalmente foram expandidos para os compostos para os quais, não havia padrões e que apresentavam grupamentos semelhantes aos do padrão interno utilizado para este cálculo. Tal abordagem possibilitou a semi-quantificação de até 38% dos constituintes das amostras de bio-óleo. Este método mostrou-se promissor e de fácil aplicação para estimar a concentração de um maior número de compostos presentes em matrizes complexas, tais como bio-óleos.

PARTE

EXPERIMENTAL

Resumo da Parte Experimental

Um resumo do trabalho experimental desenvolvido pode ser observado no fluxograma apresentado na **Figura 5**, onde as principais ações estão discriminadas

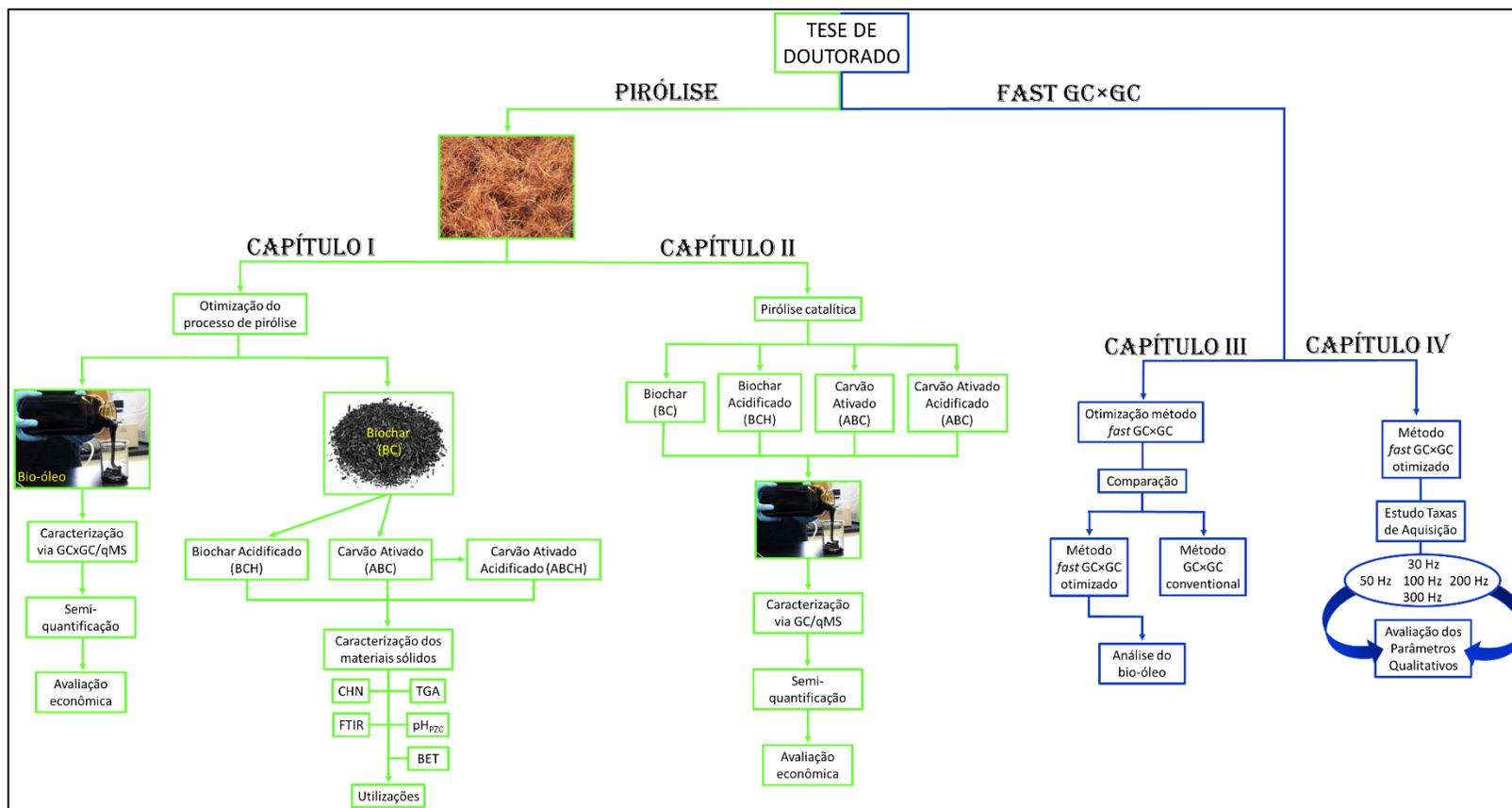


Figura 5: Fluxograma da parte experimental desenvolvida nesta Tese de Doutorado.

CAPÍTULO I

CARACTERIZAÇÃO E VALORIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE DA CASCA DE COCO VERDE

3. EXPERIMENTAL

3.1 Amostras

As cascas de coco verde (*Cocos nucifera* L. var. *nana*) foram recebidas do Banco Ativo de Germoplasma da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), da região dos Tabuleiros Costeiros, cidade de Aracaju, Sergipe. Estas foram trituradas em um moinho de facas (Fortalmag, modelo TCVS-R, São Paulo, Brasil). O material obtido foi então prensado com auxílio de uma prensa rotativa horizontal (Fortalmag, modelo PRH, Brasil), a fim de eliminar o excesso de umidade e, conseqüentemente, o alto teor de sais presente.

O produto obtido nesta fase foi a fibra e seu pó. Após esta etapa, o material passou pelo processo de tamisação (Fortalmag, modelo CFP, São Paulo, Brasil) a fim de se obter uma granulometria da fibra da casca de coco entre 20 e 60 mesh. Por fim, a fibra da casca de coco foi submetida ao processo de secagem em estufa (Labconco Freezone, 4.5 mod. 117, Manchester, Inglaterra), permanecendo 12 horas a uma temperatura de 100 °C [24]. Após a secagem, este material foi armazenado em recipientes fechados para evitar a incorporação de umidade até ser submetido ao processo de pirólise.

3.2 Materiais e Reagentes

Todos os padrões utilizados foram de grau cromatográfico e obtidos da Sigma-Aldrich (Saint Louis, MO, EUA).

Para as análises por GCxGC/qMS, Hélio (pureza superior a 99,999%) e N₂ líquido, utilizado no processo de modulação, foram adquiridos da White Martins (Salvador, BA, Brasil). Uma solução estoque (500 mg L⁻¹) foi preparada contendo 30 padrões: 6 cetonas (2-ciclopenten-1-ona, 3-metil-1,2-ciclopentanodiona, 2(5H)-furanona, 4-hidróxi-3-metilacetofenona, 2-heptanona, 4-hidróxi-acetofenona), 1 álcool (2-furanmetanol), 14 fenóis (fenol, 4-metilfenol, 3-etilfenol, 3,4-dimetilfenol, 2-metóxi-fenol, 2,6-dimetóxi-fenol, 4-metil-1,2-benzenodiol, resorcinol, 2-secbutil-fenol, hidroquinona, catecol, 4-etil-fenol, 3,5-dimetilfenol, 4-propil-fenol), 1 furano (2,3-dihidrobenzofurano), 1 hidrocarboneto (dodecano), 1 ácido (ácido nonanóico), 6 aldeídos (furfural, 5-metilfurfural, 4-hidroxibenzaldeído, 4-hidróxi-3-

metoxibenzaldeído (vanilina), 4-hidróxi-3,5-dimetoxibenzaldeído (siringaldeído)) e um éster (palmitato de metila). Dois HPAs deuterados (naftaleno-d8 e acenafteno-d10) foram adicionados na amostra de bio-óleo e na mistura de padrões, atuando como padrão interno (P.I.) e uma mistura de *n*-alcanos lineares C6-C30 (200 mg L⁻¹) foi empregada para cálculo do LTPRI. Sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄- Merck, Darmstadt, Alemanha) previamente seco em estufa (Labconco Freezone, 4.5 mod. 117, Manchester, Inglaterra) a 100°C por 4 horas foi utilizado para a remoção da umidade do bio-óleo anidro.

As soluções foram preparadas em diclorometano e armazenadas em refrigerador na temperatura de 5 °C.

3.3 Pirólise

O processo de pirólise foi realizado em um pirolisador em escala de bancada conforme **Figura 6**.

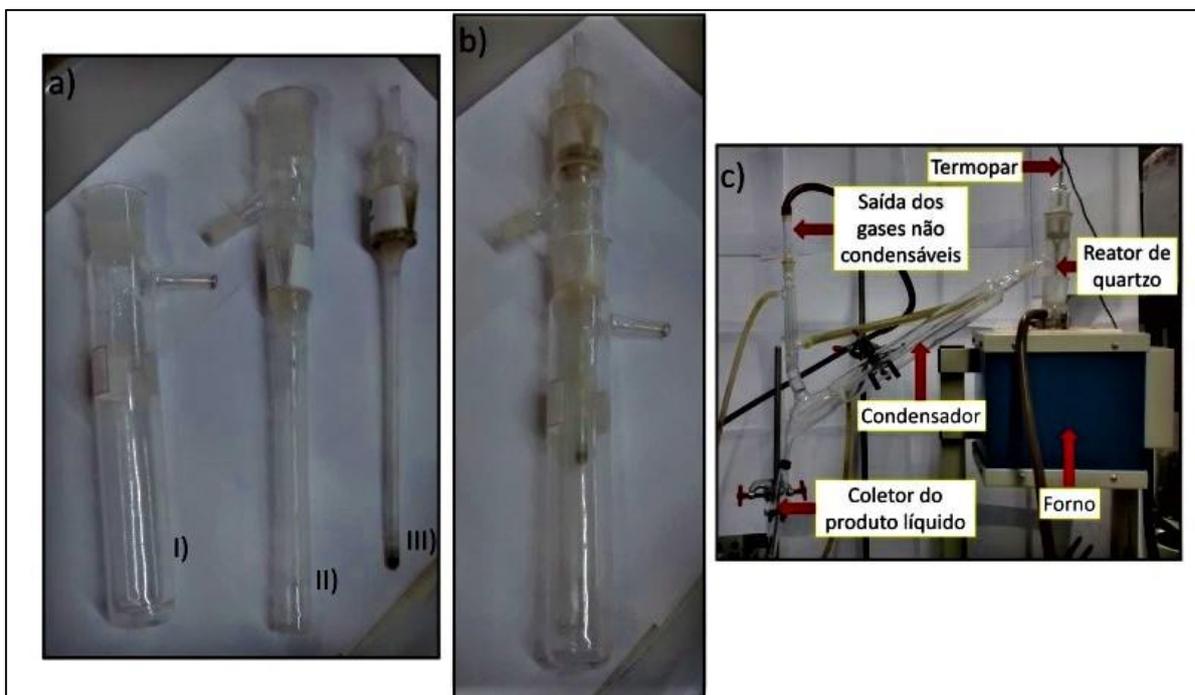


Figura 6. Reator de pirólise utilizado neste estudo. **(a)** Partes do reator de quartzo: I) parte externa (entrada do gás inerte), II) compartimento onde fica a amostra, III) compartimento do termopar; **(b)** Reator de quartzo; **(c)** Esquema completo do forno de pirólise rápida e conexões.

O forno é um modelo tubular, construído no Instituto de Física da UFRGS, com dimensões de 40 mm de diâmetro e 200 mm de comprimento, com um

controlador de temperatura do tipo N-480 Novus com termopar tipo-K, com potência de 1,7 KW, voltagem de 220 V, temperatura máxima do forno de 1050 °C. As paredes do forno são de ferro, com pintura epóxi, revestimento térmico de massa refratária e possui uma resistência do tipo Kanthal. O equipamento tem opções para trabalhar com dois controladores de temperatura, um localizado no forno e outro na parte interna do reator (termopares). O reator de quartzo utilizado opera com alimentação do tipo batelada. Esse reator foi utilizado em estudos anteriores [12,59,100,126], tendo suas características e funcionamento detalhadamente descritos nessas referências. Ele foi conectado a um condensador de vidro para resfriamento e condensação dos produtos formados, cuja uma mistura de água e etilenoglicol 1:1 foi resfriada, usando-se um circulador de água (construído no Instituto de Física da UFRGS) mantendo-se a temperatura abaixo de -4°C.

3.4 Planejamento Experimental

Foi avaliada a influência de duas variáveis do processo de pirólise da fibra da casca de coco com a finalidade de se obter um maior rendimento de fração orgânica de bio-óleo. As variáveis escolhidas foram temperatura final de pirólise e fluxo de nitrogênio, por serem os principais parâmetros que podem ser avaliados no processo de pirólise [10,127]. Para tanto, foi feito um planejamento experimental fatorial 3^2 [128] com quadruplicata do ponto central, conforme discriminado na **Tabela II**.

Tabela II: Planejamento experimental empregado na pirólise da fibra de coco.

Planejamento experimental	Experimentos	Variáveis	
		Temperatura (°C)	Fluxo (mL/min)
Fatorial 3 ²	Experimento 1	+1 (800)	+1 (250)
	Experimento 2	+1 (800)	-1 (50)
	Experimento 3	-1 (600)	+1 (250)
	Experimento 4	-1 (600)	-1 (50)
	Experimento 5	0 (700)	+1 (250)
	Experimento 6	+1 (800)	0 (150)
	Experimento 7	-1 (600)	0 (150)
	Experimento 8	0 (700)	-1 (50)
	Experimento 9	0 (700)	0 (150)
Quadruplicata	Experimento 10	0 (700)	0 (150)
	Experimento 11	0 (700)	0 (150)
	Experimento 12	0 (700)	0 (150)
	Experimento 13	0 (700)	0 (150)

Foram realizados 9 experimentos distintos e a quadruplicata do ponto central. Para o experimento, variou-se a temperatura final de pirólise (600, 700 e 800°C), e o fluxo de nitrogênio (50, 150 e 250 mL/min), tais valores foram escolhidos através da análise de TGA e a partir de estudos préveos de pirólise desta mesma biomassa [59,113,129,130], enquanto a taxa de aquecimento (100 °C/min), tempo de permanência na temperatura testada (15 minutos) e quantidade de biomassa utilizada por pirólise (5 g) foram mantidos constantes. O ponto central do experimento (experimentos 9 a 13) foi escolhido a partir de uma revisão da literatura [113]. A melhor condição experimental escolhida foi aquela que produziu o maior rendimento de fração orgânica de bio-óleo. O biochar produzido foi reservado para posterior ativação e acidificação. Após obtida a melhor condição de pirólise, esta foi aplicada nos experimentos de pirólise catalítica.

A terminologia para os produtos líquidos da pirólise utilizada neste trabalho é a seguinte: entende-se por **bio-óleo** ou **bio-óleo bruto** como sendo o produto líquido obtido da pirólise, ou seja, a soma da fase orgânica e aquosa existentes neste produto; entende-se por **fase orgânica** a fração de bio-óleo com características apolares e solúvel em solventes orgânicos; entende-se por fase aquosa a fração do bio-óleo com características polares e solúvel em água; entende-se por bio-óleo anidro a fração orgânica obtida após a completa remoção da água (via extração

líquido-líquido e secagem com sulfato de sódio), sendo o produto de interesse neste trabalho

Calculou-se o rendimento de bio-óleo (fração orgânica e aquosa) e do resíduo sólido conforme **Equação 3**, sendo o rendimento dos gases, calculado por diferença, conforme **Equação 4** ^[12]

$$\% \text{ produtos de pirólise} = \frac{mp}{mf} \times 100$$

Equação 3

$$mg = mf - (mbo + mrs)$$

Equação 4

Onde:

mp = massa do produto de pirólise (biochar, bio-óleo);

mf = massa de fibra utilizada.

mg = massa do produto gasoso;

mbo = massa de produto líquido (fase orgânica e aquosa do bio-óleo);

mrs = massa de resíduo sólido;

Para a avaliação dos resultados de rendimento aplicou-se-se o teste *t* de Student para verificar a significância estatística a um nível de 95%.

3.5 Extração Líquido-Líquido do Bio-óleo

As duas fases presentes no bio-óleo (orgânica e aquosa) foram separadas por decantação. À fase orgânica foram adicionadas 5 mL de diclorometano a qual filtrou-se utilizando-se sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄) para retirar o excesso de umidade. A fase aquosa gerada pela pirólise foi submetida a 5 extrações consecutivas com 1 mL de diclorometano, realizando-se desta forma a extração exaustiva dos compostos orgânicos presentes nesta fase. O extrato obtido da fase aquosa foi adicionado à fase orgânica previamente separada e seca com sulfato de sódio anidro por decantação e, após a evaporação do solvente, obteve-se o bio-óleo anidro, a qual foi pesada para posterior cálculo de rendimento utilizando-se a **Equação 1** ^[12].

3.6 Análise por GCxGC/qMS

A análise cromatográfica da fase orgânica foi realizada em um sistema de cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector de espectrometria de massas com analisador quadrupolar - GCxGC/qMS (Shimadzu QP2010 Ultra

Shimadzu, Tóquio, Japão) equipado com um modulador criogênico ZX1- GCxGC (Zoex, Houston, TX, EUA) resfriado com N₂ líquido. A separação dos compostos foi realizada em um conjunto convencional de colunas: apolar na primeira dimensão DB-5 – polidimetilsiloxano com 5% de substituintes fenila (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm) e de polaridade intermediária na segunda dimensão DB-17ms - polidimetilsiloxano com 50% de substituintes fenila (2,15 m × 0,18 mm × 0,18 µm). A escolha do conjunto convencional de colunas foi baseada em estudos anteriores do nosso grupo de pesquisa que utilizaram o mesmo sistema de GCxGC em amostras similares às estudadas [12,100].

As condições empregadas no sistema de GCxGC foram: injetor mantido a 280 °C, temperatura inicial do forno em 40 °C permanecendo por 5 min com posterior taxa de aquecimento de 3 °C min⁻¹ até 260 °C, permanecendo nesta temperatura por 11,66 min. O modo sem divisão de fluxo (do inglês, *splitless*) foi utilizado na injeção de 1 µL da solução de 1500 mg L⁻¹ (25 mg L⁻¹ de cada padrão interno) da amostra da fase orgânica. Também foi analisada a solução da mistura de padrões com concentração de 80 mg L⁻¹ com 25 mg L⁻¹ de cada padrão interno. Fez-se o uso de Hélio como gás de arraste com um fluxo de 1 mL min⁻¹.

As condições utilizadas na espectrometria de massas foram: temperatura de interface e fonte de íons mantidas a 280 °C, modo *full scan* com faixa de massas de 45 a 450 Daltons, correspondente à frequência de aquisição de dados de 33 Hz. Usou-se um período de modulação de 5 s com tempo de jato quente de 0,3 s.

3.6.1 Processamento de Dados e Semi-quantificação

Todos os dados foram processados usando o software GC Image™ versão 2.2b1 (ZOEX Corporation, Houston, Texas, EUA). Para a identificação tentativa dos principais compostos presentes no bio-óleo utilizou-se a comparação direta dos espectros de massas com padrões analíticos e com o banco de dados da biblioteca NIST-05 (assumindo um mínimo de 80% de similaridade espectral), além do índice de retenção, (LTPRI) calculado segundo Van den Dool & Kratz [123] e os valores obtidos foram comparados com a literatura (<http://webbook.nist.gov/>). Uma diferença máxima de 20 unidades, entre os valores do LTPRI experimental e da literatura, foi considerada para a identificação tentativa dos compostos.

Para realizar a semi-quantificação através do método de calibração interna, primeiramente foi calculado o valor do fator de resposta, para cada um dos compostos presentes na mistura de padrões conforme a **Equação 2**. Cada padrão escolhido representa uma determinada classe de compostos presentes em bio-óleos, desta forma, o valor de RF calculado pode ser utilizado para a semi-quantificação dos compostos que apresentam similaridade estrutural a tal classe. Após o cálculo de RF, os compostos a serem semi-quantificados no bio-óleo, foram classificados conforme sua estrutura e, através da **Equação 5** foram semi-quantificados [122,125].

$$C_{\text{Comp}} = \left(\frac{\text{Área}_{\text{Comp}}}{\text{Área}_{\text{P.I.}}} \times \text{RF} \times C_{\text{P.I.}} \right) / 10 \quad \text{Equação 5}$$

Onde C_{comp} e $C_{\text{P.I.}}$ correspondem a concentração de um determinado composto e concentração do padrão interno, respectivamente, enquanto $\text{área}_{\text{comp}}$ e $\text{área}_{\text{P.I.}}$ correspondem as áreas de um determinado composto e área do padrão interno, respectivamente. RF corresponde ao fator de resposta calculado para a classe do composto.

3.6.2 Avaliação do potencial de exploração econômica do bio-óleo

Para avaliação do valor agregado aproximado do bio-óleo foram utilizados os dados de semi-quantificação empregando o método de calibração interna. A **Equação 6** mostra como foi realizado o cálculo para encontrar este valor para cada composto presente no bio-óleo.

$$VA_{\text{comp}} = C_{\text{comp}} \times PC \quad \text{Equação 6}$$

Onde VA_{comp} e C_{comp} correspondem ao valor agregado aproximado e concentração de um determinado composto no bio-óleo produzido. PC refere-se ao preço comercial deste composto (obtido a partir dos catálogos da Sigma Aldrich). Desta forma, foi realizado a avaliação primária do valor agregado do bio-óleo anidro, mostrando apenas o potencial de exploração econômica que tal produto possui. Conseqüentemente, despreza-se o custo de purificação de cada composto.

3.7 Produção dos Materiais Sólidos

O biochar (BC) empregado nesta parte do estudo foi obtido a partir da pirólise da fibra de coco utilizando a melhor condição encontrada no planejamento experimental para a produção de bio-óleo, uma vez que, sob o ponto de vista industrial e deste trabalho, o bio-óleo possui maior valor agregado, tendo como produtos secundários o biochar e os gases. Assim, o biochar produzido constitui-se em um subproduto da pirólise e, para aumentar o interesse neste produto, foram desenvolvidos estudos para produzir e caracterizar diferentes materiais que podem ser obtidos a partir deste biochar visando o seu aproveitamento em processos de adsorção^[130,131] ou como catalisadores no processo de pirólise estudado no Capítulo II^[48,56,73].

3.7.1 Produção do Carvão Ativado por Processo Químico

Neste processo, o biochar foi colocado em contato com o ativador químico, carbonato de potássio de pureza 99% (Merck, Darmstadt, Alemanha) em uma razão mássica de 1:3 de carvão/K₂CO₃, e submetido a aquecimento em forno horizontal (construído no Instituto de Física da UFRGS) sob fluxo de N₂ de 5 mL s⁻¹. A temperatura foi elevada a uma taxa de 10 °C min⁻¹ até a temperatura final de 800 °C, permanecendo nesta temperatura por 2 h. Após a ativação, seguiram-se as etapas de resfriamento, moagem, lavagem com água destilada até pH 7 e secagem do material em estufa (Labconco Freezone, 4.5 mod. 117, Manchester, Inglaterra) a 100 °C^[132]. Deste processo obteve-se o carvão ativado (ABC)

3.7.2 Acidificação dos Produtos Sólidos

Foram utilizados no processo de acidificação tanto o biochar como o carvão ativado produzidos nas etapas anteriores. Este método consiste em pesar e transferir 1 g de material sólido (biochar ou carvão ativado) para um balão reacional, adicionando-se 20 mL de uma solução de 21% HNO₃ e pedras de ebulição. Deixa-se esta mistura por uma hora sob refluxo a 100°C sem agitação. Após este período deixa-se o sistema resfriar e o material sólido é transferido para um béquer de 1000 mL, sendo submetido à agitação de 30 min. Após a agitação, deixa-se o material

sólido decantar e repete-se a etapa de lavagem até a completa remoção dos íons nitrato provenientes do processo de acidificação. O final das lavagens é monitorado com o auxílio de uma solução de fenilamina 5% (Merck, Darmstadt, Alemanha) em meio ácido (H_2SO_4 – Merck, Darmstadt, Alemanha) para que se tenha certeza de que não há mais nitratos no material. O material sólido é seco em estufa a 100°C (Labconco Freezone, 4.5 mod. 117, Manchester, Inglaterra) e armazenado para análises posteriores. Deste processo obteve-se o biochar acidificado (BCH) e carvão ativado acidificado (ABCH). A acidificação destes materiais foi realizada com a finalidade de mimetizar as características dos principais catalisadores empregados na desoxigenação do bio-óleo (zeólitas) durante a pirólise catalítica [48,56,73].

3.8 Caracterização dos Produtos Sólidos

3.8.1 Análise Elementar (CHN)

A análise elementar foi realizada para as amostras de biomassa e de derivados tanto de biochar (BC e BCH) como de carvão ativado (ABC e ABCH), empregando-se um analisador CHNS1100 (Elemental CE Instruments), com a finalidade de encontrar a porcentagem em massa do carbono, nitrogênio e hidrogênio nas amostras.

3.8.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A biomassa e os materiais sólidos provenientes da pirólise foram analisados utilizando-se um o equipamento Mettler Toledo TGA /SDTA 851 (Columbus, Ohio). O aparelho foi operado a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, a partir de uma temperatura de 25°C até 800°C , sob um fluxo de Argônio de 50 mL min^{-1} , em cadinho de platina. A quantidade de amostra utilizada foi 7 mg.

3.8.3 Análise por Infravermelho

O espectrômetro de infravermelho utilizado foi o modelo Cary 630 *spectrophotometer* (Agilent Technologies, Santa Clara, Califórnia, Estados Unidos), na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , com a resolução de 4 cm^{-1} .

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

A área específica das amostras de biochar e carvão ativado foram medidas através da isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio (N₂) a 77 K (temperatura do nitrogênio líquido), pelo método BET (Brunauer Emmett e Teller), no equipamento Micromeritics, modelo TristarI 3020 Kr (Norcross, Geórgia, Estados Unidos). A amostra foi previamente desgaseificada na temperatura de 120 °C sob vácuo, durante 12 horas. O emprego desta técnica objetivou verificar a área superficial dos produtos sólidos, visando propor possíveis aplicações destes materiais.

3.8.5 Análise de pH_{PCZ}

As medições de pH foram feitas em um equipamento Symphony modelo SP70P (VWR, Pennsylvania, Estados Unidos). O procedimento consiste em produzir uma curva de pH adicionando 20 mg de amostra seca a frascos de vidro contendo 10 mL de soluções com pH conhecido. Para a avaliação do pH_{PCZ} do biochar (BC), usou-se uma faixa ampla de pH (de 2 a 10), com intervalos de uma unidade de pH. Para as amostras de biochar-H (BCH), carvão ativado (ABC) e carvão ativado-H (ABCH), a faixa de pH usada pode ser reduzida para a região ácida, sendo utilizadas soluções de pH variando de 1 a 6, com intervalo de 0,5 unidades de pH. Em paralelo, foi preparada uma curva para medida do branco, usando-se o mesmo procedimento, porém sem adição da amostra sólida.

O pH tanto da amostra como do branco foi medido após 24 h (no mínimo) sob agitação a 700 rpm (RO 15 *Magnetic Stirrer*). Após a medição do pH, foi plotado um gráfico de ΔpH x pH_{curva}. Onde ΔpH é a variação entre o pH do branco e da amostra, e pH_{curva} corresponde a faixa de pH no estudo. O valor de pH_{PCZ} é encontrado quando a curva gerada passa pelo zero do eixo “x”.

4. RESULTADOS

4.1 Análise da Biomassa

Na **Figura 7** são apresentados os resultados obtidos a partir das análises de TGA (**Figura 7a**) e Infravermelho (**Figura 7b**) para a biomassa estudada.

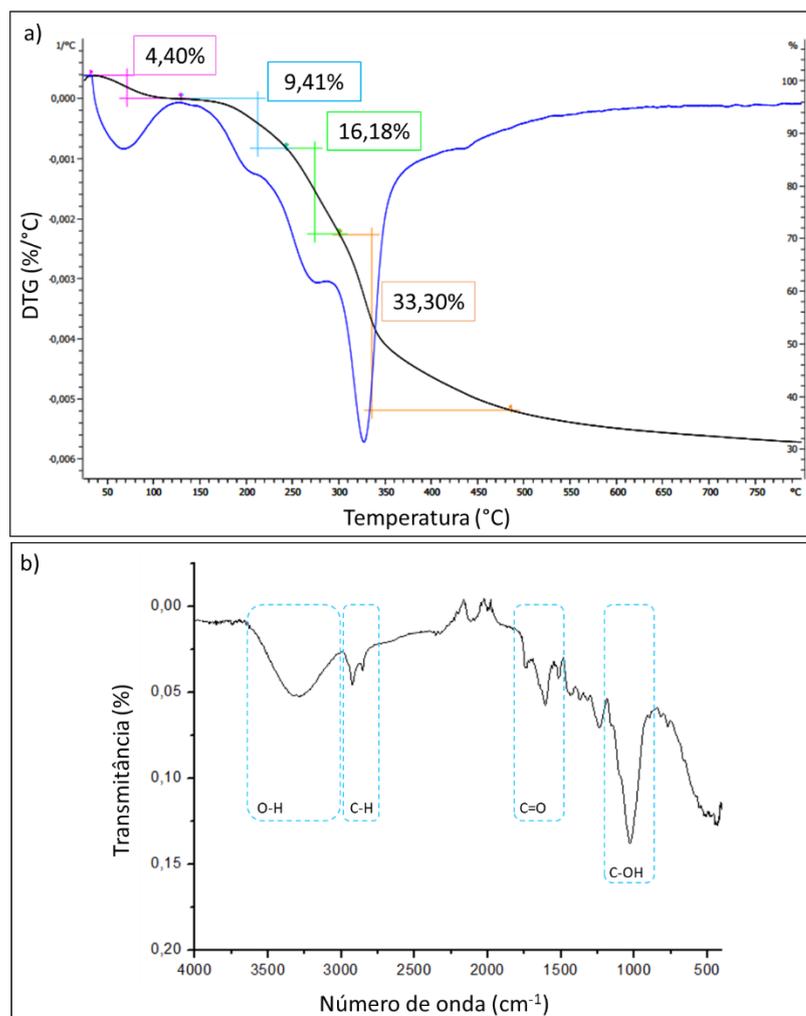


Figura 7: Resultado das análises de (a) TGA e (b) infravermelho para a amostra de fibra da casca de coco seca usada neste trabalho. *Conforme itens 3.8.2 e 3.8.3 da parte experimental do Capítulo I*

Pode-se observar quatro estágios de perda de massa para a fibra de coco, segundo o gráfico de TGA. A primeira perda de massa ocorre em temperaturas inferiores a 100 °C (4,40%) podendo ser atribuída à perda de água [133].

Já o segundo estágio de perda de massa (aproximadamente 200 °C), que representa 9,41%, pode estar associado aos compostos extraíveis presentes na amostra de fibra da casca de coco, tais como ácidos graxos, ésteres de ácidos

graxos e ceras^[129]. Na análise de Infravermelho pode-se observar 3 tipos de bandas que são características destes compostos: vibração de deformação axial de O-H, localizada entre 3300 e 3700 cm^{-1} , alongamento da ligação C-H e vibração de deformação axial C=O na região de 1700 cm^{-1} ^[134,135]. As bandas de deformação axial O-H também podem estar associadas à presença da hemicelulose (275 °C), celulose (325 °C) e lignina^[55,61,135]. Na análise de TGA a soma da perda de massa correspondente a estes polímeros é de aproximadamente 50%. Outra banda que também pode estar associada à hemicelulose e celulose é a banda de deformação angular da ligação C-OH entre 1300-1000 cm^{-1} .

A região correspondente à degradação da lignina não é vista de forma muito clara no gráfico de TGA. Este fato se deve a ampla faixa de degradação deste polímero (350 °C – 500 °C) ^[52], que abrange as faixas de degradação térmica dos demais constituintes da biomassa.

Observa-se que até a temperatura de 500 °C cerca de 59% da massa inicial da amostra foi degradada. Através do resultado do TGA definiu-se a faixa de testes para as temperaturas finais de pirólise em 600 °C, 700 °C e 800 °C, pois pode-se observar que ainda existe material orgânico (lignina) passível de degradação.

A análise elementar (CHN) para a fibra de coco apresentou como resultados um teor de carbono de 44,56%, de hidrogênio 5,28%, de nitrogênio 0,50% de oxigênio 49,66 (por diferença). O elevado teor de oxigênio indica a presença de água intrínseca na biomassa e que se refletirá no rendimento em bio-óleo (bio-óleo + água) ^[136]. Outra consequência é o elevado teor de compostos oxigenados que deverão ser encontrados no bio-óleo, normalmente como fenóis, cetonas e aldeídos. Tais dados, também comprovados pelas análises de TGA e de Infravermelho. A casca de coco possui baixos teores de nitrogênio em sua composição, assim é esperado baixíssimas quantidades de compostos nitrogenados no bio-óleo.

4.2 Planejamento Experimental

Seguindo o planejamento experimental, foram realizadas 13 pirólises a fim de determinar a condição que produz a maior porcentagem de fração orgânica de bio-óleo. Os resultados dos diferentes produtos obtidos, utilizando o planejamento experimental 3² para o processo de pirólise podem ser visualizados na **Tabela III** e estão ilustrados graficamente pela **Figura 8**. O experimento 9 representa a média e

desvio padrão para a quadruplicata do ponto central (experimentos de 10 a 13). Assim, a quadruplicata realizada serviu para encontrar o desvio padrão do processo total de pirólise, juntamente com os processos de extração e separação do bio-óleo (experimentos 1 ao 8).

Tabela III: Rendimentos dos diferentes produtos de pirólise obtidos a partir do planejamento experimental 3². Conforme item 3.4 da parte experimental do Capítulo I

Experimentos	Bio-óleo bruto (%)	Bio-óleo anidro (%)	Fração Aquosa (%)	Resíduo sólido (%)	Gases (%)
Experimento 1	43,13 ± 0,04	10,27 ± 0,09	32,86 ± 0,07	21,45 ± 0,17	35,42 ± 0,15
Experimento 2	44,75 ± 0,04	11,32 ± 0,09	33,43 ± 0,07	22,91 ± 0,17	32,34 ± 0,15
Experimento 3	45,18 ± 0,04	12,13 ± 0,09	33,05 ± 0,07	22,79 ± 0,17	32,03 ± 0,15
Experimento 4	51,13 ± 0,04	16,13 ± 0,09	35,00 ± 0,07	23,39 ± 0,17	25,48 ± 0,15
Experimento 5	44,49 ± 0,04	11,73 ± 0,09	32,76 ± 0,07	25,98 ± 0,17	29,53 ± 0,15
Experimento 6	46,32 ± 0,04	13,21 ± 0,09	33,11 ± 0,07	21,03 ± 0,17	32,65 ± 0,15
Experimento 7	47,81 ± 0,04	14,55 ± 0,09	33,26 ± 0,07	20,79 ± 0,17	31,40 ± 0,15
Experimento 8	46,44 ± 0,04	13,67 ± 0,09	32,77 ± 0,07	26,47 ± 0,17	27,09 ± 0,15
Experimento 9	47,15 ± 0,04	13,96 ± 0,09	33,19 ± 0,07	28,05 ± 0,17	24,80 ± 0,15

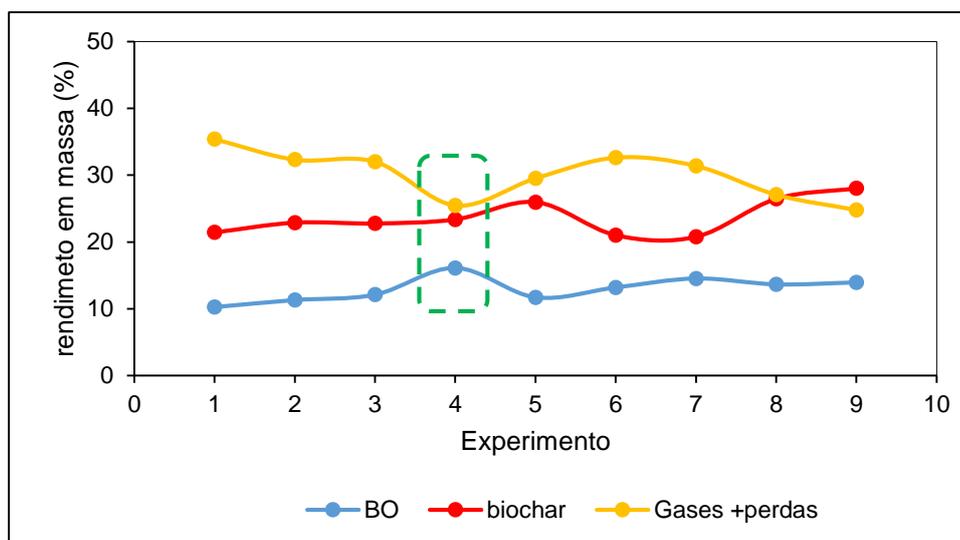


Figura 8: Rendimento dos diferentes produtos da pirólise da fibra de casca de coco. Conforme item 3.4 da parte experimental do Capítulo I

Pode-se observar na **Figura 8** o experimento que apresentou melhores resultados de rendimento de produtos líquidos (bio-óleo bruto e anidro), foi o experimento 4 ($p < 0,05$), também apresentando o menor percentual de gases e perdas. Neste experimento foram utilizados os seguintes parâmetros: temperatura de pirólise 600°C e fluxo de gás inerte (N₂) de 50 mL min⁻¹, obtendo-se um rendimento

de aproximadamente 51% de bio-óleo. Tal resultado é adequado quando comparado a resultados de rendimento de pirólise rápida na literatura (**Tabela IV**), visto que este tipo de pirólise visa a produção de bio-óleo e geralmente utiliza temperaturas próximas às encontradas no presente trabalho.

Tabela IV: Comparação de rendimentos de bio-óleos obtidos por pirólise rápida de diferentes biomassas, de acordo com a literatura.

Biomassa	Rendimento em bio-óleo (%)	Temperatura (°C) e fluxo de gás (mL·min ⁻¹)	Referência
Silverskin	33,30	560 e 49	[100]
Caroço de manga	28,10	650 e 1000	[10]
Bagaço de cana	51,00	700 e n.i*	[11]
Casca de arroz	27,30	700 e 1000	[12]
Caroço de pêsego	32,40	700 e 1000	[12]
Casca de coco	38,00	700 e 1000	[113]
Casca de coco	34,00	650 e 50	[129]
Casca de coco	51,13	600 e 50	Presente trabalho

*n.i: não informado

Pode-se observar na **Tabela IV** que o rendimento dos produtos líquidos obtidos através da pirólise da fibra de coco deste trabalho apresentou valores maiores quando comparados a estudos prévios para esta mesma biomassa^[129]. Estes resultados mostram que o melhoramento do processo de resfriamento, que, nos trabalhos anteriores do mesmo grupo atingia, aproximadamente 1 °C (atualmente o resfriamento é de -4 °C), e a diminuição do fluxo de nitrogênio de 1 L min⁻¹ para 50 mL min⁻¹, influenciaram positivamente nos resultados de rendimento de produtos líquidos do processo de pirólise.

O experimento que apresentou menores valores para rendimentos de produtos líquidos foi o experimento 1 (temperatura 800 °C e fluxo 250 mL min⁻¹). Este fato já era esperado pois com o aumento da temperatura de pirólise ocorre maior craqueamento da biomassa, gerando compostos de baixo peso molecular^[10].

4.3 Análise Semi-quantitativa dos Compostos Majoritários Presentes no Bio-óleo de Fibra de Coco

A análise qualitativa completa para todos os compostos presentes no bio-óleo anidro da casca de coco já foram alvo de estudo de Almeida *et al.*^[113] e Schena *et al.*^[129]. Tendo em vista que nestes dois trabalhos a caracterização dos componentes do bio-óleo foi realizada em detalhe, este irá focar apenas nos compostos majoritários da amostra e não na amostra como um todo. Assim, dá-se uma importância maior a esses compostos podendo avaliar o potencial deste bio-óleo como fonte de produtos químicos para a indústria de Química Fina.

Os 45 compostos majoritários presentes na amostra do bio-óleo anidro da fibra de coco pertencem às classes de ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas, fenóis, furanos e derivados de açúcares e estão listados na **Tabela V**, cuja análise pode ser melhor observada na **Figura 9**. Os diagramas de cores obtidos a partir da análise por GCxGC/qMS da amostra de bio-óleo e da mistura de padrões podem ser visualizados no **Anexo A** na **Figura A1**. Destes compostos, 14 foram confirmados com injeção de padrões e 26 tentativamente identificados pelo índice de LTPRI. O uso do LTPRI em combinação com a análise dos espectros de massa auxilia na identificação dos compostos e eleva a confiabilidade dos resultados de GCxGC/qMS. O restante dos compostos que não apresentaram valores de LTPRI no banco de dados da NIST, foram identificados de forma geral, sem uma definição clara das posições dos substituintes na estrutura molecular dos distintos isômeros. Isto pode ser feito graças à distribuição espacial dos compostos obtida na análise por GCxGC, que resulta em um ordenamento lógico de acordo com suas classes químicas, permitindo a identificação de tais compostos de forma tentativa^[137].

O resultado da análise semi-quantitativa, utilizando fator de resposta, para os 45 compostos majoritários do bio-óleo de fibra de coco está representado na **Tabela V**, cuja análise pode ser melhor observada na **Figura 9**. Os diagramas de cores obtidos a partir da análise por GCxGC/qMS da amostra de bio-óleo e da mistura de padrões podem ser visualizados no **Anexo A** na **Figura A1**.

Tabela V. Resultados semi-quantitativos da análise dos principais compostos presentes no bio-óleo anidro da casca de coco segundo a análise por GCxGC/qMS. *Conforme item 3.6 da parte experimental do Capítulo I*

composto	¹ t/ ² t	LTPRI _{Lit}	LTPRI _{Calc}	Área/Área _{PI}	Classe/subclasse	Padrão quantificação	RF	Concentração(g kg ⁻¹)**
Hidróxi benzoato de metila	41,50/2,79	*	1425	0,08	ácido	-	-	-
Hidróxi benzoato de metila	42,83/3,00	*	1458	0,08	ácido	-	-	-
Ácido Octanoico	29,25/1,20	1178	1173	0,24	Ácido graxo	Ácido Nonanoico	0,84	3,36
Ácido n-decanoico	38,67/1,29	1369	1364	0,19	Ácido graxo	Ácido Nonanoico	0,84	2,66
Dodecanoato de metila	45,67/1,29	1526	1523	0,09	Éster	Hexadecanoato de Metila	0,48	0,72
Ácido dodecanoico	47,33/1,47	1568	1564	1,33	Ácido graxo	Ácido Nonanoico	0,84	18,62
Ácido tetradecanoico	55,00/1,50	1751	1757	0,65	Ácido graxo	Ácido Nonanoico	0,84	9,10
Ácido n-hexadecanoico	62,08/1,62	1958	1959	0,62	Ácido graxo	Ácido Nonanoico	0,84	8,68
Ácido oleico	67,75/1,83	2137	2137	0,37	Ácido graxo	Ácido Nonanoico	0,84	5,18
Total de ácidos e ésteres								48,32
2-Furanometanol	11,92/1,62	851	858	0,10	álcool	2-Furanometanol	0,47	0,78
Total de álcoois								0,78
5-(Hidroximetil)-Furfural (HMF)	32,00/3,57	1224	1226	0,22	aldeído (furfural)	HMF	0,34	1,25
Vanilina	40,25/3,42	1422	1399	0,08	benzaldeido(siring)	Vanilina	0,52	0,69
4-Hidróxi-3,5-Dimetóxi-Benzaldeído	51,17/4,08	1670	1657	0,07	benzaldeido(siring)	Vanilina	0,86	1,00
Total de Aldeídos								2,94
Fenol	18,83/1,89	979	981	1,79	alquilfenol	Fenol	0,59	17,60
2-Metil-Fenol	22,92/2,10	1053	1054	0,41	alquilfenol	4-Metil-Fenol	0,76	5,19
4-Metil-Fenol	24,08/2,16	1075	1076	0,87	alquilfenol	4-Metil-Fenol	0,76	11,02
2-Etil-Fenol	27,42/2,13	1138	1136	0,09	alquilfenol	3-Metil-Fenol	0,60	0,90
2,4-Dimetil-Fenol	28,00/2,22	1150	1149	0,30	alquilfenol	3,4-Dimetil-Fenol	0,87	4,35
3-Etil-Fenol	28,92/2,34	1171	1167	0,38	alquilfenol	3-Etil-Fenol	0,60	3,80
Etil-Metil-Fenol	32,58/2,40	*	1237	0,07	alquilfenol	4-Propil-Fenol	0,91	1,06
1,2-Benzenodiol	30,50/2,34	1197	1197	0,64	benzenodiol	1,2-Benzenodiol	0,26	2,77
Metil-Benzenodiol	33,67/2,40	*	1260	0,24	benzenodiol	4-Metil-1,2-Benzenodiol	0,45	1,80
3-Metóxi 1,2-Benzenodiol	33,58/2,79	1268	1258	0,20	benzenodiol	4-Metil-1,2-Benzenodiol	0,45	1,50

Continuação da Tabela V

Composto	t^1/t^2	LTPRI _{Lit}	LTPRI _{Calc}	Área/Área _{PI}	Classe/subclasse	Padrão Quantificação	RF	Concentração(g kg ⁻¹)**
4-Metil-1,2-Benzenodiol	35,17/2,37	1295	1290	0,47	benzenodiol	4-Metil-1,2-Benzenodiol	0,45	3,53
Dimetil-Benzenodiol	38,17/2,40	*	1354	0,08	benzenodiol	4-Metil-1,2-Benzenodiol	0,45	0,60
Etil-Benzenodiol	39,50/2,43	*	1382	0,16	benzenodiol	4-Metil-1,2-Benzenodiol	0,45	1,20
2,6-Dimetóxi-Fenol	38,00/3,15	1355	1350	0,63	dimetoxifenol	2,6-Dimetóxi-Fenol	0,52	5,46
2,6-Dimetóxi-4-(2-Propenil)-Fenol	48,83/2,94	1602	1600	0,12	dimetoxifenol	2,6-Dimetóxi-Fenol	0,52	1,04
2,6-Dimetóxi-4-(2-Propenil)-Fenol (E)	50,83/3,09	*	1648	0,09	dimetoxifenol	2,6-Dimetóxi-Fenol	0,52	0,78
2,6-Dimetóxi-4-(1-Propenil)-Fenol	52,83/3,12	*	1702	0,30	dimetoxifenol	2,6-Dimetóxi-Fenol	0,52	2,60
Trimetóxi-Metil-Benzeno	45,67/2,82	*	1523	0,29	dimetoxifenol	2,6-Dimetóxi-Fenol	0,52	2,51
2-Metóxi Fenol	24,75/2,28	1089	1088	0,46	metoxifenol	2-Metóxi Fenol	0,49	3,76
2-Metóxi-4-Metil-Fenol	30,25/2,19	1192	1192	0,29	metoxifenol	2-Metóxi Fenol	0,49	2,37
4-Etil-2-Metóxi-Fenol	34,50/2,16	1282	1277	0,32	metoxifenol	2-Metóxi Fenol	0,49	2,61
2-Metóxi-4-Vinilfenol	36,33/2,46	1317	1313	0,18	metoxifenol	2-Metóxi Fenol	0,49	1,47
2-Metóxi-5-(1-Propenil) Fenol (E)	38,25/2,31	1355	1355	0,10	metoxifenol	2-Metóxi Fenol	0,49	0,82
2-Metóxi-4-(2-Propenil) Fenol	40,67/2,46	1407	1407	0,10	metoxifenol	2-Metóxi Fenol	0,49	0,82
4-Propenil-2-Metóxi-Fenol-(E)	42,58/2,52	1447	1448	0,30	metoxifenol	2-Metóxi Fenol	0,49	2,45
4-Metóxi-3-Metil Fenol	42,33/2,94	1447	1443	0,28	metoxifenol	2-Metóxi Fenol	0,49	2,29
Total de fenóis								84,30
2-Hidróxi-3-Metil-2-Ciclopenten-1-ona	21,33/2,34	1036	1025	0,24	ciclopentanona	2-Ciclopenten-1-ona	0,57	2,28
3-Etil-2-Hidroxi-2-Ciclopenten-1-ona	26,33/2,22	1140	1117	0,09	ciclopentanona	2-Ciclopenten-1-ona	0,57	0,86
1-(4-OH)-3-Metóxi-Fenil)-2-Propanona	45,83/3,42	1532	1528	0,17	cetona (aromát)	4-OH-3-Metilacetofenona	0,80	2,27
2(5H)-furanona	14,92/4,02	916	914	0,08	furanona	2(5H)-Furanona	0,41	0,55
Total de cetonas								5,90
Di-Anidro-Glucopiranoze	31,42/3,45	*	1215	0,11	Deriv açúcar			-
Total de açúcares								-
2,3-Di-Hidro-Benzofurano	31,75/2,25	1223	1221	0,08	furano	2,3-Di-Hidro-Benzofurano	0,51	0,68
Total de furanos								0,68

**concentração estimada em mg por grama de bio-óleo anidro, obtida através do método de calibração interna (fator de resposta)

Tabela VI: Avaliação do valor agregado aproximado e aplicações industriais dos principais compostos presentes no bio-óleo anidro da fibra de COCO

Composto	Preço (R\$/g)	Concentr. (g/kg)*	Valor agregado aproximado		Aplicações**				Possível isômero
			(R\$/kg de bio-óleo)	Alimentos	Farmacêutica	Química fina	Polímeros	Perfumaria	
Fenol	2,41	17,60	42,42	x	x	x	x		
2-Metil-Fenol	0,4	5,19	2,08	x		x	x		
4-Metil-Fenol	38,4	11,02	423,17	x		x	x		
2-Etil-Fenol	94,5	0,90	85,05	x	x	x	x		
2,4-Dimetil-Fenol	8,88	4,35	38,63	x		x	x		
Etil-Metil-Fenol	14,84	1,06	15,73			x		2,4,6-Trimetilfenol	
1,2-Benzenodiol	23,2	2,77	64,26	x		x			
Metil-Benzenodiol	39,8	1,80	71,64			x		4-metil-1,2-benzenodiol	
3-Metóxi 1,2-Benzenodiol	64,4	1,50	96,6			x			
4-Metil-1,2-Benzenodiol	39,8	3,53	140,49			x			
Dimetil-Benzenodiol	660	0,60	396			x		4-etilcatecol	
Etil-Benzenodiol	660	1,20	792			x		4-etilcatecol	
2,6-Dimetóxi-Fenol	14,04	5,46	76,65	x			x		
2,6-Dimetóxi-4-(2-Propenil)-Fenol	234,6	1,04	243,98	x			x	2,6-Dimetóxi-4-(1-Propenil)-Fenol	
2,6-Dimetóxi-4-(2-Propenil)-Fenol (E)	234,6	0,78	182,99	x			x	2,6-Dimetóxi-4-(1-Propenil)-Fenol	
2,6-Dimetóxi-4-(1-Propenil)-Fenol	234,6	2,6	609,96	x			x		
Trimetóxi-Metil-Benzeno	88	2,51	220,88			x			
2-Metóxi Fenol	0,37	3,76	1,39	x		x			
2-Metóxi-4-Metil-Fenol	6,22	2,37	14,74	x		x			
4-Etil-2-Metóxi-Fenol	6,47	2,61	16,89	x					
2-Metóxi-4-Vinilfenol	40,4	1,47	59,39	x					

Continuação da Tabela VI

Composto	Preço (R\$/g)	Concentr. (g/kg)*	Valor agregado aproximado		Aplicações **				Possível isômero
			(R\$/kg de bio-óleo)	Alimentos	Farmacêutica	Química fina	Polímeros	Perfumaria	
2-Metóxi-5-(1-Propenil) Fenol (E)	55	0,82	45,1				X		2-Metóxi-4-(2-Propenil) Fenol
2-Metóxi-4-(2-Propenil) Fenol	55	0,82	45,1				x		
4-Propenil-2-Metóxi-fenol-(E)	55	2,45	134,75				x		2-Metóxi-4-(2-Propenil) Fenol
Fenóis		Total	3819,89						
2-Furanometanol	4,78	0,78	3,73				x		
Álcoois		Total	3,73						
5-(Hidroximetil)-2-Furancarboxaldeído	31	1,25	38,75	x			x		
Vanillina	77	0,69	53,13	x	x				
4-Hidróxi-3,5-Dimetóxi-Benzaldeído	176	1	176				x		
Aldeídos		Total	267,88						
1-(4-Hidróxi-3-Metóxi-fenil)-2-Propanona	188,8	2,27	428,58				x		
2(5H)-Furanona	622	0,55	342,10		x		x		
Cetonas		Total	770,68						
2,3-Di-Hidro-Benzofurano	98,6	0,68	67,05				x		
Furanos		Total	67,05						
Valor Agregado aproximado do Bio-óleo			4929,23						

*concentração estimada, obtida através do método de calibração interna (fator de resposta) **segundo site Pubchem

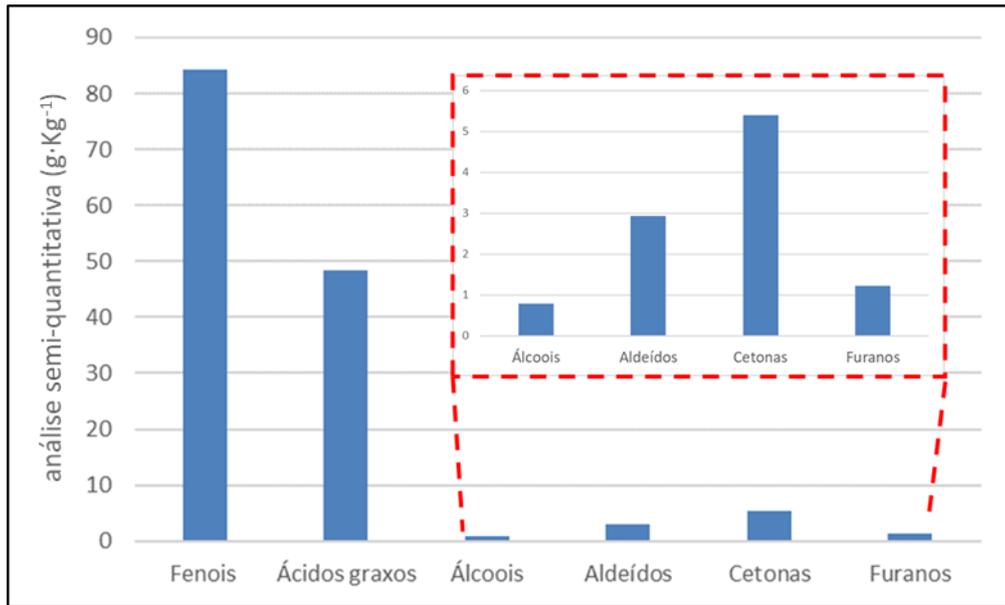


Figura 9: Distribuição das classes de compostos em termos de concentração ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) dos principais compostos presentes no bio-óleo anidro da casca de coco segundo a análise por GCxGC/qMS. Conforme item 3.6 da parte experimental do Capítulo I

Pode-se observar na **Figura 9**, os compostos que são proeminentes entre as classes majoritárias no bio-óleo da pirólise da fibra de coco são os fenóis e os ácidos graxos. Os fenóis são de grande importância tanto para a indústria de alimentos ^[138], química fina ^[24] e polímeros ^[139]. Já os ácidos graxos não são compostos alvo para produtos de pirólise. Eles podem ser extraídos previamente da biomassa, originando um bio-óleo com melhores características ^[129]. Técnicas de ultrassom podem ser utilizadas para remoção de tais ácidos ^[140]. Assim, para fins comparativos os ácidos graxos não serão contabilizados para atribuir o valor agregado aproximado ao bio-óleo de fibra de casca de coco.

O valor agregado aproximado para o bio-óleo de coco chega a R\$ 4.929,23 por kg de bio-óleo (**Tabela VI**). Sabendo que o rendimento do bio-óleo é de 16,13%, pode-se calcular o potencial de exploração econômica aproximado desta biomassa. Assim, a partir da casca de coco se tem um valor adicionado total de R\$ 795,00 por kg de biomassa utilizada no processo de pirólise. Considerando que a casca de coco é um resíduo indesejável, poluidor e produzido em grande escala no Brasil, o processo de pirólise se torna uma opção muito lucrativa para a geração de produtos de alto valor agregado a agroindústria ligada ao coco.

4.4 Preparação dos Produtos Sólidos

O biochar foi ativado quimicamente gerando em média 56% de carvão ativado, sendo que valor semelhante de rendimento (62%) também foram encontrados por Maciel e colaboradores [132]. Os resultados de rendimento para a acidificação dos materiais sólidos (biochar e carvão ativado) foram de 100%.

4.5 Caracterização dos Produtos Sólidos

4.5.1 Análise Elementar (CHN) e pH_{PCZ}

Os resultados para a análise elementar da biomassa, dos produtos sólidos obtidos a partir do biochar (BC e BCH) e carvão ativado (ABC e ABCH) podem ser visualizados na **Tabela VII**.

Tabela VII: Resultados da análise elementar e de pH_{PCZ} da biomassa e produtos sólidos obtidos a partir da pirólise. *Conforme itens 3.8.1 e 3.8.5 da parte experimental do Capítulo I*

Material	Nitrogênio(%)	Carbono(%)	Hidrogênio (%)	Oxigênio (%)	pH _{PCZ}
Fibra de coco	0,50	44,56	5,28	49,66	-
BC	0,74	74,81	1,61	22,84	6,33
BCH	1,95	66,61	1,50	29,94	2,25
ABC	0,35	71,61	1,27	26,77	2,48
ABCH	0,56	58,79	2,20	38,45	1,38

Quanto ao teor de carbono, pode-se observar que os produtos sólidos obtidos através da pirólise apresentaram um aumento significativo em relação à biomassa original, indicando maior carbonização e conseqüentemente formação de uma estrutura complexa de anéis aromáticos [141]. O material que apresentou maior quantidade de carbono foi o biochar (BC). Este fato era esperado pois este material não passou por nenhum processo posterior.

O teor de oxigênio é maior na biomassa, visto que esta é composta por polímeros altamente oxigenados [7,42]. Este valor para o biochar é inferior, mostrando que a grande maioria do oxigênio presente na biomassa transformou-se em outros produtos, tais como bio-óleo e gases [7,52].

Através da análise de CHN também se pode estimar se o processo de acidificação do biochar e do carvão ativado foram efetivos. Pode ser observado um

aumento no teor de hidrogênio apenas partindo do carvão ativado (ABC) para o carvão ativado acidificado (ABCH), já para a dupla biochar/biochar acidificado isso não aconteceu. Para confirmar se a acidificação foi efetiva, utilizou-se a análise de pH_{PCZ} , confirmando a diminuição no pH do material não acidificado para o acidificado.

4.5.2 Análise de TGA e Infravermelho

As derivadas de perda de massa das análises de TGA podem ser visualizadas na **Figura 10**.

A análise de TGA/DTG foi importante para a amostra de biochar, pois comprovou que a temperatura escolhida para a pirólise da fibra da casca de coco foi a ideal (600°C), uma vez que toda a matéria orgânica presente na fibra sofreu degradação térmica gerando o bio-óleo, restando, praticamente, apenas material mineralizado, na forma de cinzas (visualizar **Figura 7 b**) página 39, para fins comparativos).

A análise de infravermelho (**Figura 11**) também comprova o fato de que a escolha da temperatura de pirólise foi eficiente, pois não se observa as bandas típicas presentes nas biomassas ^[134,135] (visualizar **Figura 7 b**) página 39, para fins comparativos).

A única perda de massa observada no TGA foi a perda de água em temperaturas abaixo de 100°C .

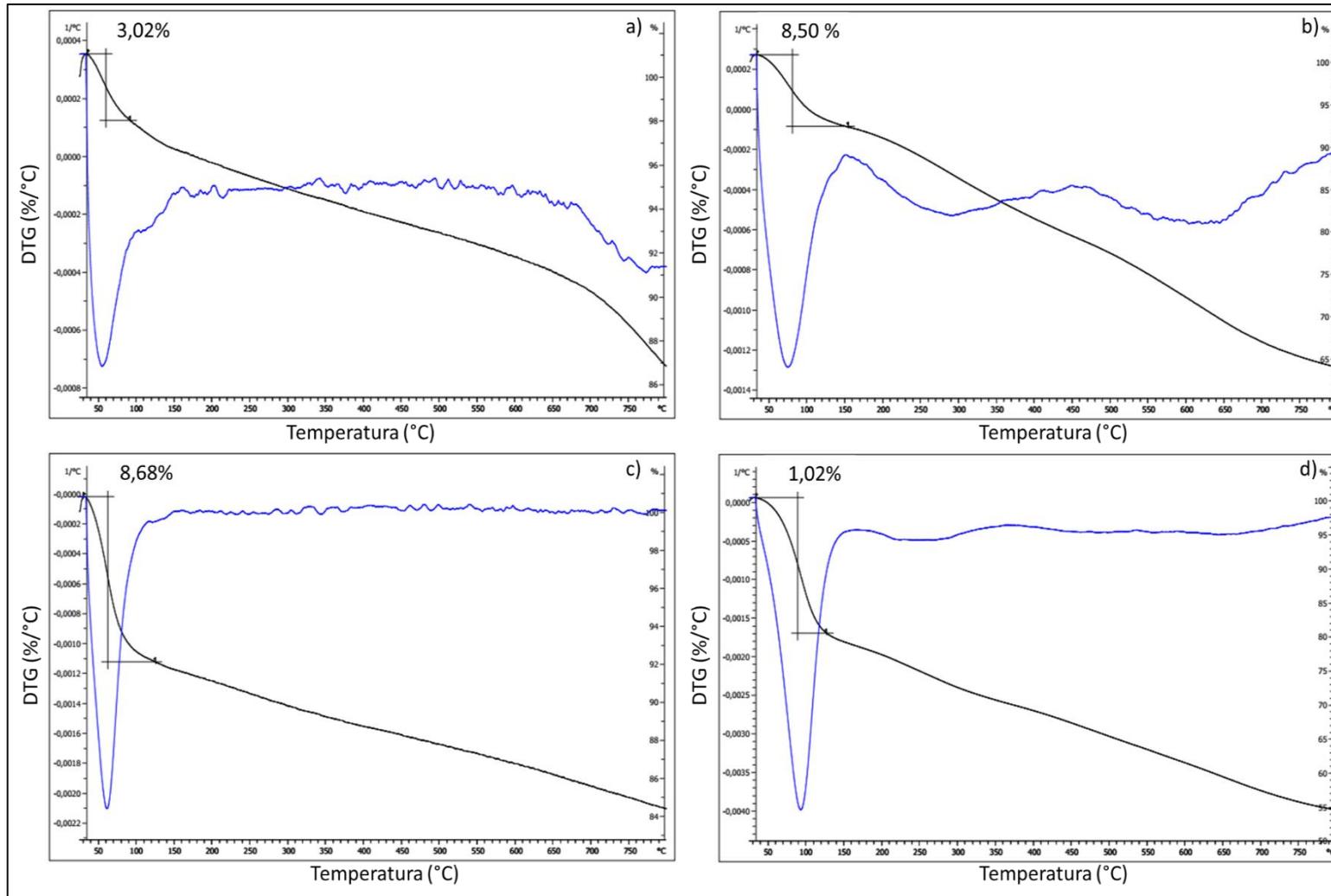


Figura 10: Resultado das análises de TGA e respectivas derivadas (DTG) do a) Biochar, b) Biochar-H; c) Carvão ativado e d) Carvão ativado-H. Conforme item 3.8.2 da parte experimental do Capítulo I

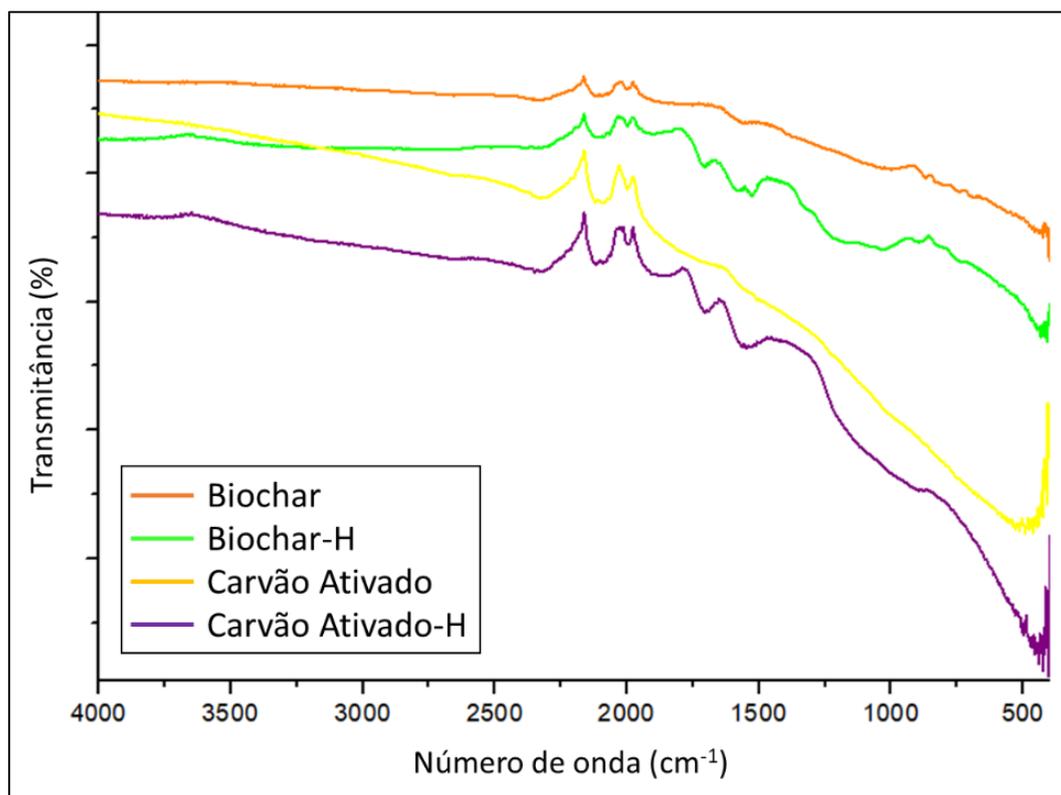


Figura 11: Resultado da análise por Espectroscopia no Infravermelho para os diferentes materiais sólidos oriundos da pirólise. Conforme item 3.8.3 da parte experimental do Capítulo I

4.5.3 Análise da Área Superficial e Porosidade dos Materiais Sólidos

Na **Tabela VIII** podem ser visualizados os valores para a área superficial, obtida por análise de BET dos materiais sólidos provenientes dos produtos sólidos de pirólise.

Tabela VIII: Área superficial dos materiais sólidos provenientes do produto sólido de pirólise. Conforme item 3.8.4 da parte experimental do Capítulo I

Amostra	Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
BC	7.6 ± 0.5
BCH	13.1 ± 0.6
ABC	1427 ± 10
ABCH	1228 ± 10

Os resultados de área superficial tanto para o biochar como para o biochar-H sugerem que ambos possuem baixa adsorção de nitrogênio, devido a sua baixa área superficial, em torno de 7,8 e 13,1 m²g⁻¹ respectivamente. Pode-se constatar também que a área superficial destes produtos permaneceu inalterada, apesar do processo de acidificação realizado para o BCH. Valores de áreas de superfície muito baixas sugerem que os poros destes materiais podem estar parcialmente fechados, dificultando assim o acesso para adsorção. Desta forma, estes dois materiais não apresentam eficiência apreciável para ser utilizado como adsorvente [103–105]. Resultados muito semelhantes foram encontrados por Onerevoli e colaboradores [131]. Neste estudo, foi feita a caracterização do biochar da semente de tabaco energético obtido por pirólise rápida. Os valores de área superficial encontrados para tal material foi de 7,8 cm² g⁻¹.

A eficácia do método de ativação adotado pode ser observada na **Tabela VIII**, pois o carvão ativado produzido a partir do biochar apresentou uma área superficial elevada (1427 m²·g⁻¹). O aumento da área superficial do biochar, após tal processo, foi de aproximadamente 160 vezes. Portanto, com esse grande aumento da área superficial, o carvão ativado (ABC) tornou-se um material de grande potencial de adsorção. Bispo e colaboradores [130] realizaram tanto a caracterização do biochar como do respectivo carvão ativado oriundos do processo de pirólise rápida da casca de coco. Neste estudo, também foi observado um aumento acentuado na área superficial do material, quando este passa de biochar para carvão ativado.

O processo de acidificação do carvão ativado provocou modificação na área superficial deste material, pois pode-se observar uma pequena diminuição em seu valor. Este fato pode estar relacionado com o aumento de sítios ácidos nos poros do material, diminuindo, assim o valor da área superficial [89]. Este fato também é comprovado pelas análises de pH_{PCZ} e CHN as quais comprovaram o aumento dos sítios ácidos no material.

A determinação do tamanho dos poros foi realizada através do método DFT [102] (*Density Functional Theory*)– **Figura 12**.

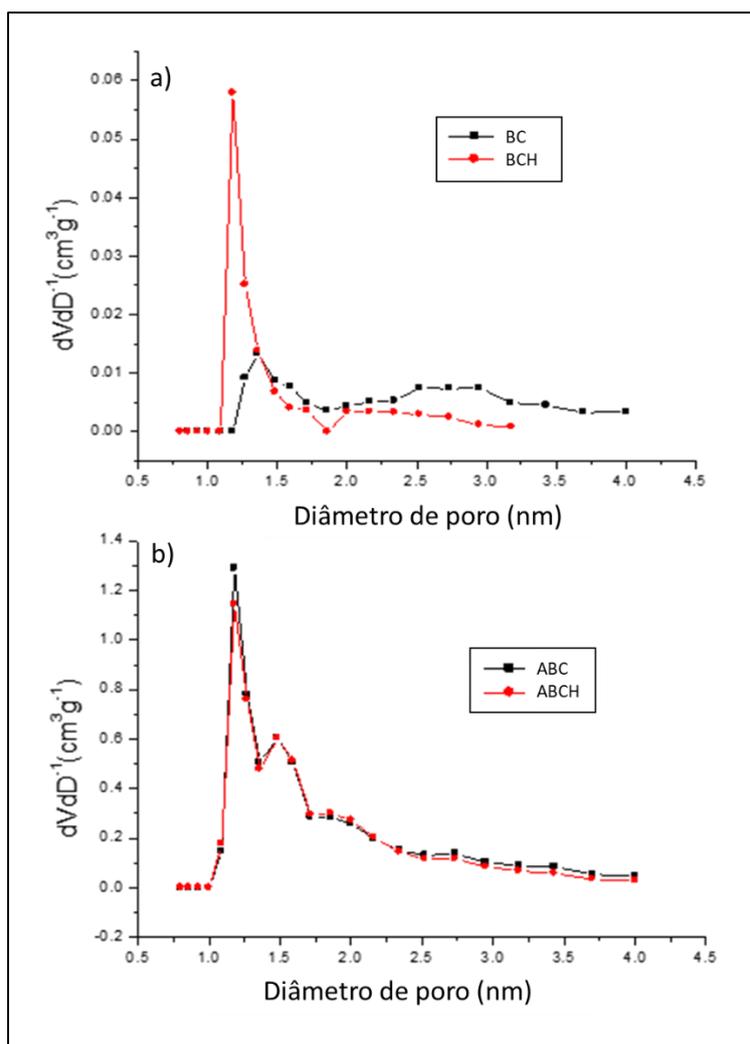


Figura 12: Curva de distribuição de microporos pelo método DFT para a) derivados do biochar e b) carvão ativado. Conforme item 3.8.4 da parte experimental do Capítulo I

Segundo a **Figura 12**, todos os materiais caracterizados apresentaram largura de poros inferior a 2 nm. Desta forma, estes materiais podem ser classificados como microporosos ^[106]. Devido à grande quantidade de microporos aliado a uma elevada área superficial identificadas no carvão ativado, este material pode ser potencialmente indicado para adsorção de moléculas pequenas, como dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O), monóxido de carbono (CO), etc. ^[142].

5 CONCLUSÕES DESTE CAPÍTULO

O planejamento experimental aplicado ao processo de pirólise da fibra da casca de coco permitiu definir a melhor condição de obtenção de bio-óleo anidro, usando como variáveis independentes a temperatura final de pirólise e fluxo de gás inerte. A condição que apresentou maior rendimento de bio-óleo anidro (16,13%) foi a de 600°C (temperatura final de pirólise) e 50 mL min⁻¹ (fluxo de gás inerte).

A partir do biochar foram gerados importantes subprodutos através da ativação do mesmo (carvão ativado) e da acidificação (biochar-H e carvão ativado-H). As análises empregadas para caracterizar tais produtos mostraram que o processo de ativação empregado neste trabalho gera um carvão ativado com alta área superficial. Sabendo das características físico-químicas destes materiais, podem ser propostos alguns usos, especialmente associados ao fenômeno de adsorção, considerando as características finais do biochar modificado.

Outra inovação trazida neste trabalho foi a análise semi-quantitativa do bio-óleo anidro da casca de coco via GCxGC/qMS, usando os valores de RF calculados experimentalmente. Através de tal análise foi possível estimar a quantidade dos compostos majoritários da amostra mesmo não possuindo todos os padrões destes compostos.

O método de semi-quantificação empregado permitiu estimar o potencial de exploração econômica do bio-óleo produzido, sendo uma abordagem inovadora na área de pirólise. Esta estimativa inicial tem grande importância na implantação de uma biorrefinaria a base de pirólise de biomassa residual, uma vez que se parte de um resíduo sem qualquer valor agregado e com ônus ambiental, e estima-se a geração de produtos químicos de grande importância tecnológica e elevado valor no mercado.

CAPÍTULO II

USO DE DERIVADOS DE BIOCHAR
PROVENIENTE DA PIRÓLISE DA
FIBRA DE COCO VERDE PARA USO
COMO CATALISADOR NO
MELHORAMENTO DO PROCESSO DE
PIRÓLISE DA MESMA BIOMASSA

3. EXPERIMENTAL

3.1 Biomassa

Foi utilizada a mesma biomassa descrita na seção 3.1 do Capítulo I.

3.2 Materiais e Reagentes

Os solventes usados foram diclorometano e hexano previamente destilados (Merck, Darmstadt, Alemanha), respectivamente. Os gases utilizados foram hélio, para as análises cromatográficas, com pureza superior a 99,999% e nitrogênio, utilizado no processo de pirólise, com pureza de 99,99%. Todos os gases incluindo o nitrogênio líquido para o modulador do sistema GC×GC, foram adquiridos da Linde Gases (Canoas, RS, Brasil).

3.3 Pirólise Catalítica

Para o estudo da pirólise catalítica foram utilizados os parâmetros otimizados no capítulo anterior (temperatura de pirólise de 600°C e fluxo de N₂ de 50 mL min⁻¹) e utilizando o mesmo reator de pirólise. Foram testadas a atividade catalítica de 4 diferentes materiais produzidos pelo processo de pirólise: biochar (BC), biochar ativado (ABC, do inglês *activated biochar*), biochar acidificado (BCH) e biochar ativado acidificado (ABCH). Tanto o BC como o ABC foram testados como catalisadores para avaliar a produção de um bio-óleo rico em compostos fenólicos [76,84], já os seus derivados, BCH e ABCH foram utilizados com o intuito de mimetizar as características químicas das zeólitas, estas últimas são usadas para a desoxigenação do produto líquido da pirólise [56,71,133]

A porcentagem de catalisador adicionada à biomassa foi de 5, 10 e 15%, com base em estudos catalíticos prévios [143] e impedimentos técnicos (maiores quantidades de catalisadores contaminam o bio-óleo). Para os cálculos de rendimento, foram utilizadas as **Equações 1 e 2** (Capítulo 1). Todos os experimentos foram realizados em triplicata, sendo tais resultados avaliados mediante a aplicação do teste *t Student*.

3.4 Cromatografia Gasosa Monodimensional (GC/qMS)

Os bio-óleos nesta etapa do trabalho, por razões de ordem técnica, foram analisados apenas por GC monodimensional. Empregou-se um cromatógrafo GC/qMS QP 2010 Plus (Shimadzu, Tóquio, Japão), com injetor automático. A separação foi realizada em coluna capilar 5% fenil - 95% dimetilpolisiloxano, ZB5-MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) (Zebron™/Estados Unidos), utilizando Hélio com pureza superior a 99,999% adquirido da Linde Gases (Canoas, RS, Brasil) como gás de arraste com fluxo de 1 mL/min.

As amostras de bio-óleo, foram analisadas utilizando-se uma programação de temperatura do forno que iniciou em 50 °C (por 4 min) e uma taxa de aquecimento de 3°C min⁻¹ até 260°C, onde permaneceu por 10 min. A temperatura do injetor, interface e fonte de íons foi de 280°C. Utilizou-se modo varredura de íons com intervalo de massas de 45-450 Daltons. O modo de injeção foi por divisão de fluxo 1:10 e o volume foi de 1 µL das soluções de concentrações de 10000 µg mL⁻¹ em diclorometano. A estas soluções foi acrescentado 50 µL de uma solução de perileno-d12 de concentração 10000 µg mL⁻¹, atuando como padrão interno. Este padrão interno foi escolhido pois seu ponto de ebulição é alto, resultando em elevado tempo de retenção, não interferindo na análise qualitativa dos demais compostos presentes no bio-óleo.

3.5 Processamento de Dados e Classificação dos Compostos

Para o processamento dos dados obtidos a partir das injeções no GC/qMS, foi empregado o software GCMS Solution (Shimadzu, Tóquio, Japão). A integração foi otimizada variando-se os parâmetros qualitativos presentes no software, tais como número de picos a serem integrados, largura dos picos e intervalo de tempo para integração de um pico.

A identificação tentativa dos compostos foi realizada conforme a seção 3.6.1 do Capítulo I. Os dados foram transferidos para o programa Microsoft Excel™ e foi realizada a semi-quantificação de cada composto. Nesta etapa, como a informação tem maior interesse comparativo sobre a eficiência do catalisador usado, foi feita apenas a semi-quantificação relacionando-se a área e concentração utilizada do padrão interno (pedrileno-d12) com a área do analito

de interesse, conforme **Equação 7**. Para tal cálculo o fator de resposta foi considerado unitário, para facilitar os cálculos.

$$C_i = \frac{\text{Área}_{\text{Comp}}}{\text{Área}_{\text{P.I.}}} \times C_{\text{P.I.}} \quad \text{Equação 7}$$

Onde C_i e $C_{\text{P.I.}}$ correspondem à concentração de um determinado composto e concentração do padrão interno, respectivamente, enquanto $\text{Área}_{\text{comp}}$ e $\text{Área}_{\text{P.I.}}$ correspondem às áreas de um determinado composto e área do padrão interno, respectivamente.

Para melhor avaliação do valor agregado de cada bio-óleo produzido pelas pirólises catalíticas realizadas neste estudo, foi realizada uma avaliação do valor agregado aproximado dos produtos gerados por tais bio-óleos. A **Equação 8** mostra como foi realizado o cálculo para encontrar a quantidade de um composto que é gerado no bio-óleo, considerando-se o rendimento de pirólise (C_{pir}).

$$C_{\text{Pir}} = C_i \times \frac{\text{Rend}_{\text{B.O.}}}{100} \quad \text{Equação 8}$$

Onde C_{Pir} e $\text{Rend}_{\text{B.O.}}$ correspondem a concentração do composto presente no bio-óleo relativo ao processo de pirólise e rendimento em bio-óleo, respectivamente.

Para o calcular o valor agregado total para cada composto de interesse foi utilizado a **Equação 9**:

$$VA_{\text{Pir}} = C_{\text{pir}} \times PC \quad \text{Equação 9}$$

Onde VA_{Pir} corresponde ao valor agregado do composto oriundo do processo de pirólise e PC é o preço de aquisição deste composto foi retirado dos catálogos da Sigma Aldrich (<https://www.sigmaaldrich.com>, acessado 21 de julho de 2019).

4. RESULTADOS

4.1 Rendimentos dos Produtos de Pirólise

Os rendimentos dos produtos da pirólise catalítica da fibra da casca de coco (bio-óleo bruto, bio-óleo anidro, fase aquosa, biochar e gases), utilizando biochar não acidificado e acidificado e carvão ativado não acidificado e acidificado, estão apresentados na **Tabela B1 (Anexo B)** e representados graficamente na **Figura 13**, para o procedimento realizado em triplicata.

De todas as condições de pirólise catalítica testadas, a condição que gerou maior rendimento de bio-óleo bruto foi a de 5% de biochar-H (54%), apresentando valor superior ao encontrado na pirólise sem catalisador (51%), com $p < 0,05$, conforme pode ser visualizado na **Tabela III** na seção 4.2 do capítulo anterior. Dos 54% de bio-óleo bruto produzidos, a maior parte é composta pela fase aquosa (42%). Isso mostra que este catalisador promoveu reações de fragmentação durante o processo de pirólise, havendo eliminação de moléculas de baixo peso molecular, tais como CO_2 , CO , CH_4 e, principalmente, H_2O [62,144]. Tais reações são capazes de modificar a composição e rendimento do bio-óleo produzido. Quanto ao bio-óleo anidro, a condição de 5% biochar foi a que apresentou maior rendimento ($p < 0,05$). Esse fato mostra que existe uma competição entre as reações de pirólise convencionais (despolimerização) e as reações promovidas pelos catalisadores (fragmentação). Este fato também mostra que, para esta condição de pirólise, as reações de despolimerização apresentam um papel maior na formação do bio-óleo.

Os rendimentos de biochar não apresentaram variações muito significativas ($p < 0,05$), mostrando que os catalisadores testados não proporcionaram um grande aumento nas reações de rearranjo durante o processo de pirólise [62].

De maneira geral, os rendimentos de bio-óleo bruto e bio-óleo anidro (BO anidro) diminuíram com a utilização dos catalisadores. Tal resultado também pode ser encontrado em outros trabalhos de pirólise catalítica [62]. A diminuição

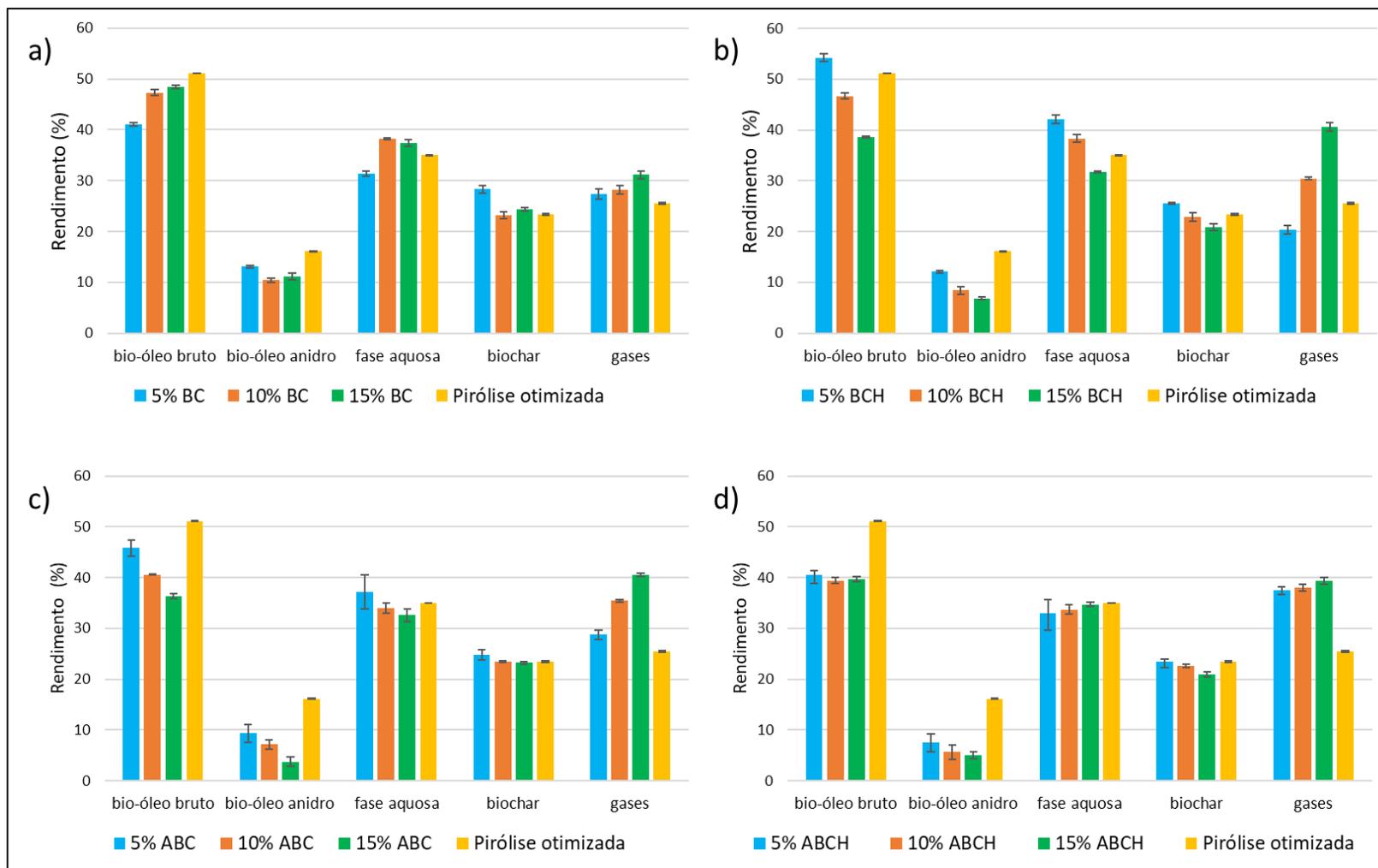


Figura 13: Rendimentos dos diferentes produtos de pirólise. a) pirólise catalítica utilizando biochar, b) pirólise catalítica utilizando biochar acidificado c) pirólise catalítica utilizando carvão ativado, d) pirólise catalítica utilizando carvão ativado acidificado.

destes produtos se dá devido as reações de fragmentação que tais catalisadores podem provocar.

As reações de fragmentação eliminam determinados fragmentos da molécula inicial, diminuindo assim o rendimento em bio-óleo bruto e anidro. Em contrapartida, o rendimento de produtos gasosos (não condensáveis) aumentou com o uso de catalisadores. Os principais componentes destes gases são: hidrocarbonetos leves (de CH₄ a C₄H₁₀), H₂ e CO e possuem grande poder combustível [145].

A **Figura 14** apresenta de forma mais detalhada a variação dos rendimentos apenas para estas duas frações BO-anidro e gases (ou perdas).

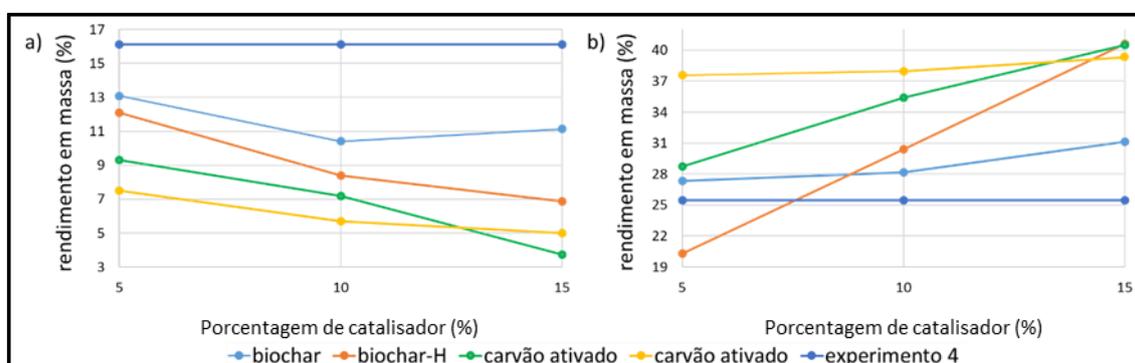


Figura 14: Variação do teor de a) bio-óleo anidro e b) gases gerados durante a pirólise com o aumento da quantidade de catalisador usado.

Observa-se nesta figura que em todos os casos houve, maior formação de gases leves, confirmando a maior fragmentação dos compostos. Nos experimentos com BC e ABCH, os rendimentos em bio-óleo e gases não variaram com o aumento da quantidade de catalisador, apresentando perfis de rendimento muito parecidos ($p < 0,05$).

Já os experimentos de pirólise catalítica, utilizando BCH e ABC são mais sensíveis à quantidade de catalisador utilizada. Para estes experimentos, os valores de rendimento do bio-óleo anidro apresentaram uma redução com o aumento da quantidade de catalisador utilizado. Como consequência, os rendimentos dos produtos gasosos apresentaram um acréscimo à medida que a quantidade de catalisador aumenta.

4.2 Composição dos bio-óleos anidros

Todas as amostras de bio-óleo anidro gerados a partir de pirólise catalítica (Biochar, Biochar-H, Carvão Ativado e Carvão Ativado-H), além do bio-óleo anidro obtido sem catalisador foram analisadas nas mesmas condições cromatográficas e de preparo de amostra. Para melhor visualização dos efeitos dos catalisadores no processo de pirólise, os compostos foram classificados em: ácidos e ésteres aromáticos, ácidos e ésteres graxos, aldeídos, álcoois e éteres, benzenodois, cetonas aromáticas, ciclopentenonas, cresóis, eugenóis, fenol, guaiacóis, hidrocarbonetos, nitrilas, vanilinas, xilenois e não identificados. As funções mistas foram consideradas uma única vez em uma das classes anteriormente citadas, levando em consideração o nome científico do composto: Exemplos: metoxiguaiacol, classificados como guaiacol, hidróxi-ciclopentenona, classificadas como ciclopentenonas, etc.

4.2.1 Composição do bio-óleo da fibra de coco sem uso de catalisador

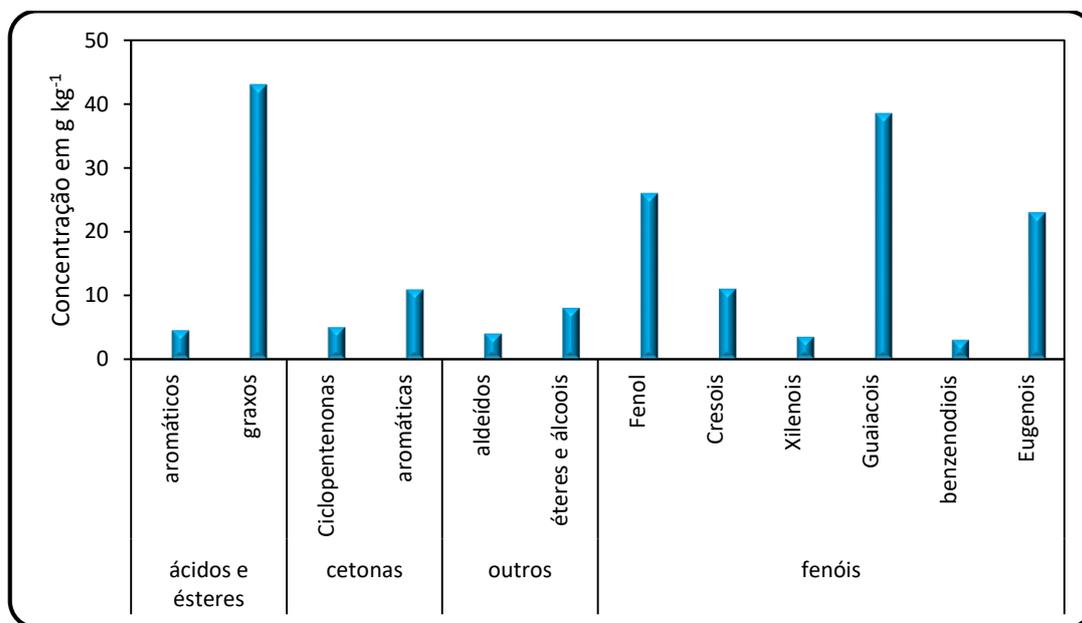
Neste bio-óleo foram caracterizados 42 compostos de forma semi-quantitativa, conforme pode ser observado na **Tabela B2** do **Anexo B**. O resultado da análise semi-quantitativa para as classes de compostos identificadas nesta amostra está resumido na **Tabela IX** e na **Figura 15**.

Esta análise semi-quantitativa tem como finalidade avaliar o potencial dos bio-óleos estudados como prováveis fonte de produtos químicos para a indústria química. Quanto maior for o valor agregado e a concentração dos compostos de interesse no bio-óleo, mais promissor será o bio-óleo para indústrias em geral e para a concretização de biorrefinarias partindo da pirólise de biomassas.

Como pode ser observado, o bio-óleo de fibra de coco tem como sua principal característica a presença de fenóis em sua composição. As subclasses com maior concentração são as de fenol com 26,00 mg·g⁻¹ de bio-óleo gerado, eugenóis, com 23,00 mg g⁻¹ de bio-óleo e guaiacóis com 0,41 mg·g⁻¹, logo, este bio-óleo é uma importante fonte de compostos fenólicos [24,138,139]. Outra classe que merece destaque é a de ácidos graxos (43,5 mg·g⁻¹). Nesta classe também estão contidos alguns ésteres destes ácidos. Tais resultados estão de acordo quando comparados aos de Almeida [24] e Schena [129].

Tabela IX: Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos presentes na amostra de bio-óleo obtido sem o uso de catalisador, analisada por GC/qMS

Classe	Concentração no bio-óleo anidro ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Ácidos aromáticos	4,50
Ácidos graxos	43,50
Cetonas aromáticas	10,09
Ciclopentenonas	5,00
Cresóis	11,00
Eugenóis	23,00
Fenol	26,00
Guaiacóis	20,50
Outros	32,50
Xilenois	3,50
N.I.	14,00

**Figura 15:** Distribuição das classes de compostos em termos de concentração em mg g^{-1} de bio-óleo da fibra da casca de coco segundo a análise por GC/qMS

Os 10 compostos majoritários do bio-óleo da fibra de coco e a sua respectiva relação de valor agregado podem ser visualizados na **Figura 16** e na **Tabela X**, respectivamente.

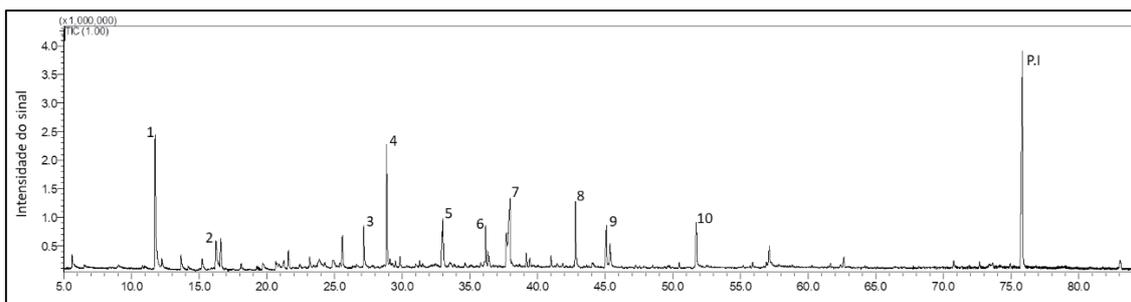


Figura 16. Cromatograma de corrente iônica total (TIIC) obtido pela análise via GC/qMS do bio-óleo anidro de fibra de coco sem uso de catalisador. Os números correspondem aos compostos identificados na Tabela X. PI corresponde ao padrão interno utilizado (Perileno-D12). Condições cromatográficas descritas na parte experimental.

Tabela X: Principais compostos tentativamente identificados na amostra de bio-óleo de fibra de coco e seus respectivos preços comerciais dado em R\$ por quilograma de biomassa utilizada no processo de pirólise.

Pico	Composto	C_i ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$C_{pir}(\text{BO})$ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Unitário ($\text{R}\$\cdot\text{kg}^{-1}$)	$VA_{Pir.}$ ($\text{R}\$\cdot\text{kg}^{-1}$)
1	fenol	26,00	4,19	2,41	10,11
2	3-Metil fenol	8,50	1,37	30,20	41,41
3	vinil guaiacol	6,50	1,05	234,60	246,33
4	siringol	18,50	2,98	14,04	41,90
5	ácido <i>n</i> -hexadecanoico	8,50	1,37	38,40	52,65
6	guaiacol	5,50	0,89	0,37	0,33
7	ácido dodecanoico	18,00	2,90	2,30	6,68
8	metóxi eugenol	10,50	1,69	234,60	397,33
+	ácido <i>n</i> -tetradecanoico	8,00	1,29	34,10	44,00
10	eugenol	7,50	1,21	41,40	50,08
Valor agregado total do bio-óleo					890,82

C_i = Concentração do composto no Bio-óleo; $C_i(\text{BO})$ = Concentração do composto referente ao rendimento do bio-óleo; Unitário = Preço comercial unitário; Agregado = Valor agregado à biomassa

Os preços comerciais dos compostos de qualidade analítica, presentes no bio-óleo estão entre R\$ 0,37 e R\$ 234,60. O destaque da composição deste bio-óleo está no eugenol (dimetoxi-propenil fenol), que apresenta um elevado preço e está entre os 5 compostos majoritários desta amostra (excetuando-se os ácidos graxos). Derivados deste composto podem ser utilizados como antimicrobianos ^[146]. Apesar de o fenol apresentar um preço inferior, ele possui grande importância industrial ^[24,138,139] para pesquisa, servindo como precursor de reações químicas e se encontra em maior quantidade no bio-óleo.

O bio-óleo possui grandes quantidades de derivados de fenóis, alguns com preços comerciais elevados, este bio-óleo se torna uma alternativa

interessante para a indústria de refinamento e geração de compostos para indústria química. Outra alternativa interessante seria para as indústrias de pirólise, pois o valor agregado total deste bio-óleo é bem elevado, alcançando quase R\$ 900,00 por quilograma de biomassa utilizada na pirólise. Visto que a fibra de coco é um resíduo produzido em altas quantidades, e, podendo ser adquirido a baixíssimos custos, a pirólise se torna uma opção promissora neste mercado.

4.2.2 Composição do bio-óleo obtido por pirólise catalítica utilizando biochar e biochar-H (BC e BCH)

Em cada uma destas amostras de bio-óleo foram caracterizados tentativamente 49 compostos de forma semi-quantitativa. A **Tabela B3 do Anexo B** apresenta todos os componentes identificados.

O resultado da análise semi-quantitativa para as classes de compostos identificadas nas amostras de bio-óleos está apresentado **Figura 17**.

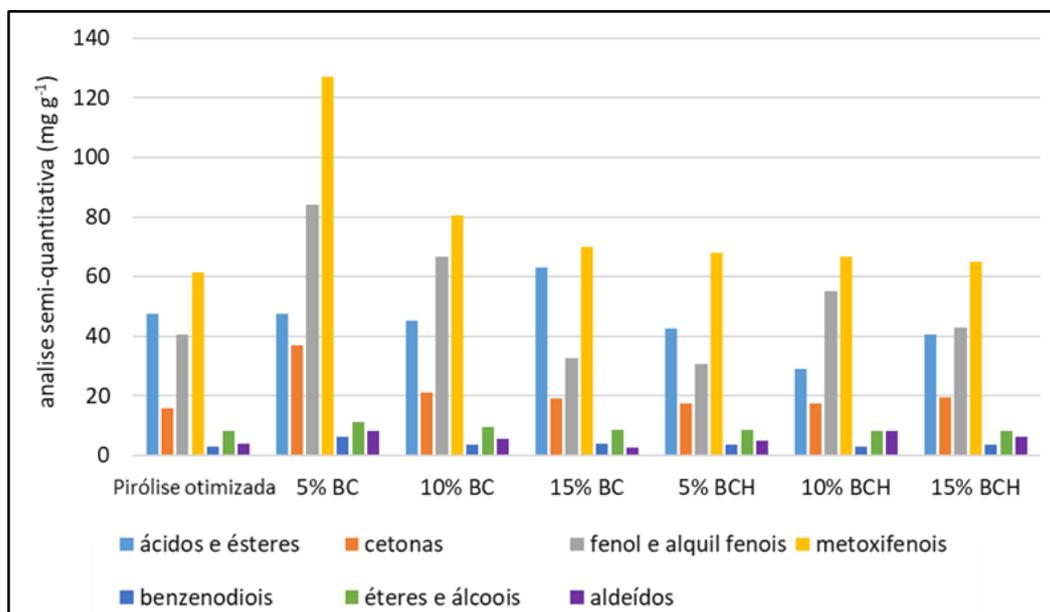


Figura 17: Distribuição das principais classes de compostos em concentração em mg g⁻¹ de bio-óleo, obtidos a partir da pirólise catalítica, utilizando-se biochar (BC) e biochar acidificado (BCH) como catalisadores segundo a análise por GC/qMS. Comparação com o bio-óleo original.

A adição dos catalisadores derivados de biochar (BC e BCH) provocaram apenas a modificação na concentração de cada componente presente em cada bio-óleo. Os compostos que apresentam maiores concentrações nestes bio-

óleos foram os fenóis, representados pelas classes de fenol e alquil fenóis, metóxi-fenóis (guaiacois e eugenóis) e ácidos graxos.

A distribuição das classes de compostos foi semelhante à encontrada na análise do bio-óleo gerado a partir da pirólise sem a utilização de catalisadores, pois os compostos majoritários estão compreendidos nestas mesmas classes. A grande diferença entre o bio-óleo sem catalisador e com derivados de biochar como catalisador está na quantidade dos compostos presentes em cada uma destas classes. As principais mudanças na composição dos bio-óleos gerados a partir da pirólise catalítica utilizando BC e BCH podem ser visualizadas na **Figura 18** e na **Tabela B3** do **Anexo B**.

A mudança mais acentuada pode ser observada para os alquil-fenóis. O bio-óleo da fibra de coco possui 26,00 mg de fenol por grama de bio-óleo, ao passo que na pirólise catalítica, utilizando-se 5% de BC, este valor é de 59 mg·g⁻¹ de bio-óleo, ou seja, praticamente dobrou a quantidade de fenol na amostra. Já os cresóis passaram de 11,00 mg·g⁻¹ de bio-óleo não catalítico para 19,50 mg·g⁻¹ de bio-óleo obtido a partir da pirólise catalítica, utilizando-se 5% de BC. Considerando a classe de metóxi-fenóis, observa-se que o experimento com 5% de BC foi também o que apresentou maior rendimento passando de 61,50 mg·g⁻¹ no bio-óleo não catalítico para 127,00 mg·g⁻¹ no bio-óleo produzido por pirólise catalítica. Ainda entre os metóxi fenóis, os outros compostos majoritários também tiveram marcante aumento com o BC a 5%: siringol (de 18,5 para 36,5 mg·g⁻¹) e metóxi-eugenol (10,50 para 19 mg·g⁻¹).

Também para o furfural o aumento foi significativo, afetando a classe dos aldeídos, passando de 2,5 para 5 mg·g⁻¹ quando BC a 5% foi empregado. A classe de ácidos e ésteres não apresentou uma variação significativa com qualquer quantidade de catalisador, já a classe das cetonas observou-se uma redução como uso dos catalisadores.

Pode-se concluir que as reações catalíticas proporcionadas pelo biochar aumentaram reações de despolimerização da biomassa, ou seja, ele estabiliza a formação dos compostos resultantes da quebra da lignina, aumentando assim a eficiência da pirólise [46,57]. Este fato pode ser evidenciado pois a fibra de coco, como pode ser visualizado na análise de TGA, possui uma elevada quantidade de lignina em sua composição, e esta é convertida, em sua maioria, em compostos fenólicos durante o processo de pirólise [47,125].

Ao aumentar a porcentagem de biochar na pirólise catalítica, a quantidade dos compostos presentes em todas as classes diminuíram, com a exceção da classe de eugenóis e ácidos graxos. Este fato demonstra que com o aumento da quantidade de biochar adicionado na pirólise catalítica, as reações de despolimerização diminuem, aumentando as reações de fragmentação [46,57]. Como consequência, ocorre um leve aumento no teor de produtos gasosos e um aumento na quantidade da fase aquosa do bio-óleo.

De maneira geral, para as pirólises catalíticas usando BC e BCH, a condição usando 5% de biochar foi a que apresentou melhores resultados, devido ao maior rendimento de bio-óleo e composição do mesmo. Ren e colaboradores [147] também encontraram um aumento da quantidade de compostos derivados de fenóis ao utilizar biochar como catalisador na pirólise catalítica de aglomerados de madeira.

A ação do BCH como catalisador no geral não foi muito efetiva, pois quando comparado com a composição do bio-óleo gerado a partir de uma pirólise não catalítica, não houve uma mudança muito significativa. Tal catalisador também não apresentou o comportamento esperado, pois devido a sua acidez [21,26] era esperado que aparecessem hidrocarbonetos, o que não se concretizou [54,56,57].

Os 10 compostos majoritários dos bio-óleos obtidos via pirólise catalítica utilizando BC e BCH e a sua respectiva relação de valor agregado podem ser melhor visualizados no cromatograma da **Figura 18** e na **Tabela XI**.

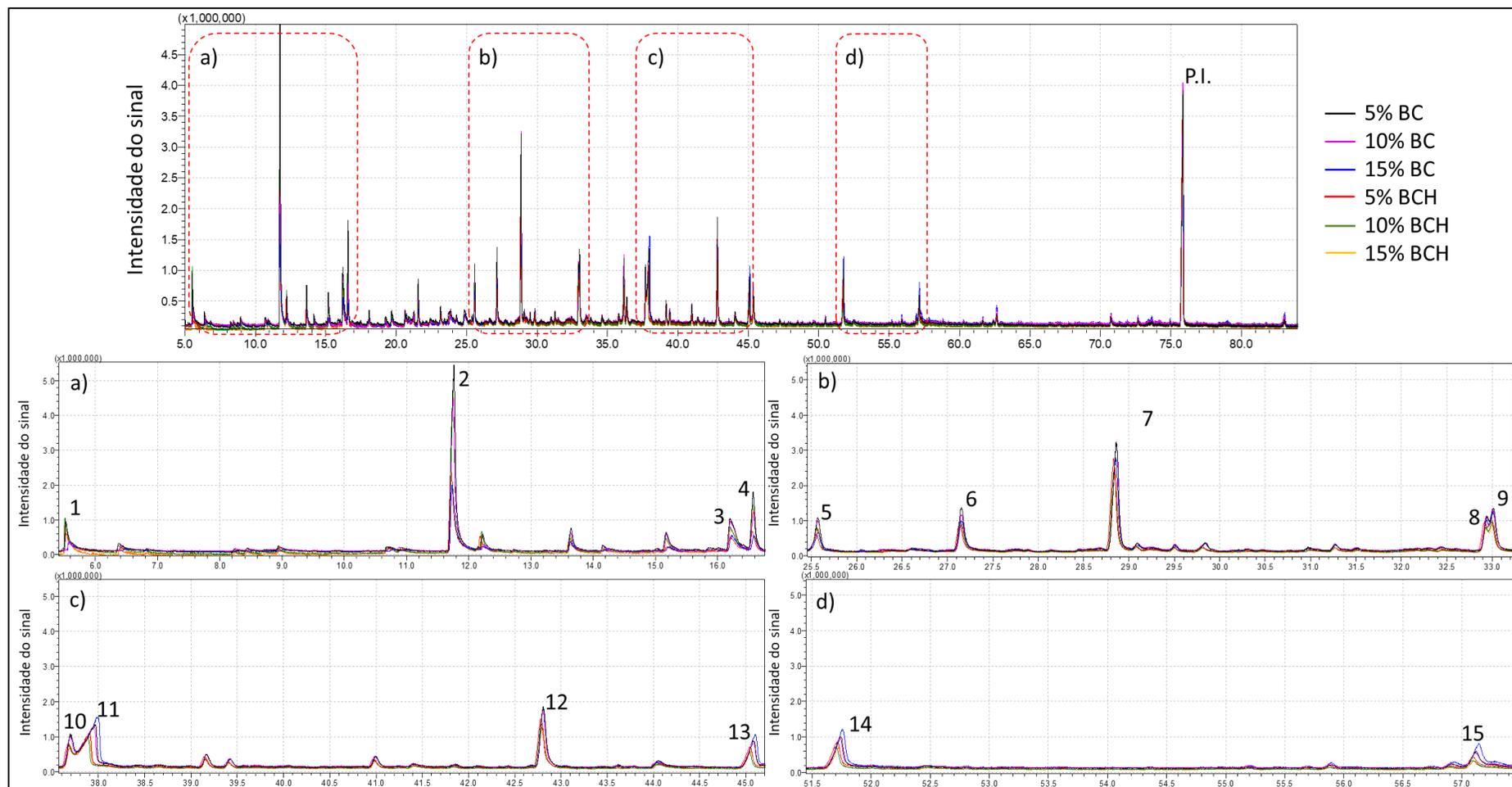


Figura 18: Cromatograma de corrente iônica total (TIIC) obtido pela análise via GC/qMS dos bio-óleos obtidos a partir da pirólise catalítica utilizando biochar e biochar-H. Os números correspondem aos compostos identificados na Tabela VI. PI corresponde ao padrão interno utilizado (perileno-d12). Condições cromatográficas descritas na parte experimental seção 3.4 do Capítulo III.

Tabela XI: Principais compostos tentativamente identificados nas amostras de bio-óleo obtido a partir da pirólise catalítica utilizando biochar (BC) e biochar-H (BCH) como catalisadores e seu respectivo valor agregado aproximado.

n°	Composto	Unitário (R\$/g)	5% BC		10% BC		15% BC		5% BCH		10% BCH		15% BCH	
			C _{pir} (BO) (g·kg ⁻¹)	VA _{Pir.} R\$·g ⁻¹	C _{pir} (BO) (g·kg ⁻¹)	VA _{Pir.} R\$·g ⁻¹	C _{pir} (BO) (g·kg ⁻¹)	VA _{Pir.} R\$·g ⁻¹	C _{pir} (BO) (g·kg ⁻¹)	VA _{Pir.} R\$·g ⁻¹	C _{pir} (BO) (g·kg ⁻¹)	VA _{Pir.} R\$·g ⁻¹	C _{pir} (BO) (g·kg ⁻¹)	VA _{Pir.} R\$·g ⁻¹
1	furfural	27,60***	-	-	-	-	-	-	-	-	0,59	16,21	-	-
2	Fenol	2,41	6,54	18,6	4,63	11,16	2,34	5,63	2,6	6,27	3,23	7,78	2,13	5,13
3	3-metil fenol	30,20	1,5	53,33	1,25	37,73	0,67	20,17	-	-	0,76	22,8	0,48	14,52
4	2-metoxi-fenol	0,37	1,66	0,73	1,15	0,42	-	-	-	-	0,8	0,29	0,45	0,17
5	ácido dodecanoico	2,30	1,66	4,51	1,72	3,95	2,67	6,14	1,75	4,04	0,8	1,83	1	2,29
6	2-metoxi-4-vinilfenol	234,60	1,55	429,6	0,88	207,59	0,83	195,83	0,85	198,71	0,55	127,94	0,45	104,76
7	2,6-dimetoxi-fenol	14,04	0,4	6,7	2,29	32,15	2,39	33,6	2,66	37,37	1,51	21,2	1,37	19,29
8	trimetoxibenzeno	22,00	-	-	-	-	-	-	0,73	15,97	-	-	-	-
9	2-metoxi-4-(1-propenil) fenol (E)	41,40	1,39	67,69	0,94	38,79	0,95	39,17	0,97	40,08	0,59	24,31	0,48	19,91
10	dimetoxifenil Etanona	143,80**	1,27	216,3	-	-	0,83	120,04	0,79	113,1	0,46	66,36	-	-
11	4-etil-2-metoxi fenol	6,47	1,16	8,89	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	dimetoxi-(propenil) fenol	234,60*	2,11	583,03	1,25	293,06	1,45	339,44	1,51	354,83	0,88	206,67	0,76	177,29
13	ácido tetradecanoico	34,10	-	-	0,73	24,85	1,11	37,95	0,79	26,82	-	-	0,41	14,06
14	ácido <i>n</i> -hexadecanoico	38,40	-	-	-	-	-	-	0,97	37,17	-	-	0,45	17,15
15	ácido 9-octadecenoico-(Z)	384,00	-	-	0,78	299,81	1,22	470,13	-	-	-	-	-	-
Total			1389,37	Total	949,51	Total	1268,1	Total	834,35	Total	495,41	Total	374,56	

*Valor relativo ao composto 4-Allyl-2,6-dimethoxyphenol; **Valor relativo ao composto 2,4-Dimetoxiacetofenona; ***O preço deste produto é dado em R\$ mL⁻¹

Na **Figura 18** pode-se visualizar que a grande diferença entre os cromatogramas está na área de cada pico, ou seja, na quantidade de cada composto. Este fato pode ser melhor observado nas áreas onde foi feito um aumento dos picos da figura (**Figuras 18 a), b), c) e d)**). Nestas áreas encontram-se os compostos majoritários dos bio-óleos obtidos via pirólise catalítica utilizando-se BC e BCH.

Como pode ser visualizado na **Tabela XI** o preço comercial dos principais compostos presentes nos bio-óleos obtidos a partir da pirólise catalítica utilizando-se BC e BCH estão compreendidos entre R\$ 0,37 e R\$ 384,00. O composto que apresenta o maior preço comercial é o ácido 9-octadecenoico-(Z), sendo tentativamente identificado nas amostras pirolíticas de 10% e 15% de BC, porém este composto não se encontra entre os três majoritários, e, como já discutido, não é um composto alvo deste trabalho uma vez que sua rota de produção pode ser bem mais econômica por prensagem ou extração com solvente ^[140]. Outro composto com preço comercial elevado e que apresentou um acentuado aumento na pirólise catalítica utilizando 5% de biochar quando comparado com o bio-óleo de pirólise convencional é o dimetoxi propenil fenol. O preço comercial deste composto foi retirado do seu congênere, o 4-alil-2,6-dimetoxifenol. A concentração deste composto em relação ao rendimento de pirólise aumentou significativamente, foi de 1,69 g·kg⁻¹ para 2,11 g·kg⁻¹.

Isolando apenas os fenóis, uma vez que os ácidos podem ser obtidos por extração prévia da fibra de coco, tem-se um valor agregado de R\$ 787,49 por kg de biomassa pirolisada. Estes valores para as pirólises catalíticas utilizando 5, 10 e 15% de biochar resulta em R\$1384,86 kg⁻¹, R\$620,90 kg⁻¹ e R\$758,27 kg⁻¹. Em relação com a pirólise não catalítica, a pirólise de 5% de BC apresentou um aumento no seu valor agregado de aproximadamente 1,75 vezes. Esta condição se mostra uma alternativa promissora para “upgrading” do bio-óleo de fibra de coco. Já os bio-óleos originados a partir da pirólise catalítica utilizando BCH apresentaram valores inferiores de valor agregado total quando comparado com o bio-óleo não catalisado.

4.2.3 Composição do bio-óleo obtido por pirólise catalítica utilizando carvão ativado e carvão ativado-H

Nas amostras de bio-óleo utilizando ABC e ABCH foram identificados tentativamente de 62 a 71 compostos de forma semi-quantitativa. A **Tabela B4** do **Anexo B** apresenta todos os componentes identificados para cada amostra de bio-óleo.

O resultado da análise semi-quantitativa para as classes de compostos identificados nas amostras de bio-óleo está representado na **Figura 19**.

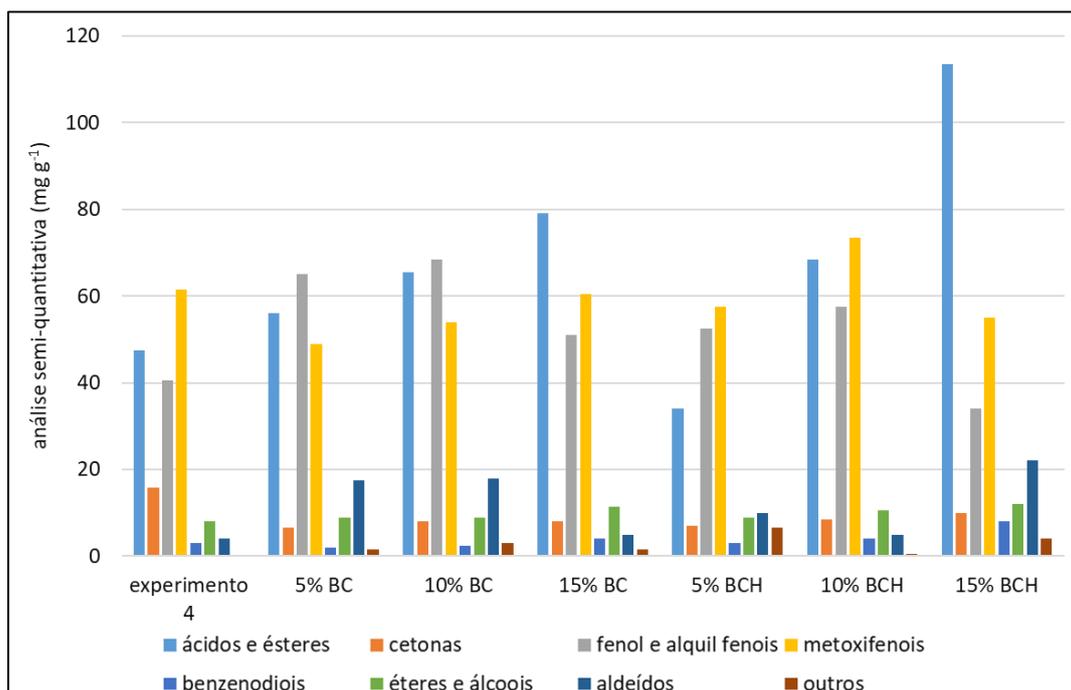


Figura 19: Distribuição das principais classes de compostos em concentração em mg g⁻¹ de bio-óleo, obtidos a partir da pirólise catalítica utilizando ABC e ABCH como catalisadores segundo a análise por GC/qMS. Comparação com o bio-óleo original

Diferentemente da pirólise catalítica utilizando derivados de biochar e da pirólise não catalítica, a utilização do ABC como catalisador apresentou uma maior quantidade de ácidos graxos na maioria dos casos estudados. A classe de aldeídos, em especial o furfural também teve um aumento significativo. Quando comparada aos bio-óleos obtidos via pirólise catalítica utilizando BC e BCH, a concentração destes compostos dobrou para a maioria dos casos. Ao comparar com a quantidade encontrada no bio-óleo via pirólise não catalítica essa diferença pode chegar a ser quatro vezes maior. O furfural apresentou maior concentração no bio-óleo, com aproximadamente 12 mg g⁻¹ para as amostras provenientes de pirólise catalítica que utilizaram 5 e 10% de ABC e 15% de

ABCH. O furfural é um composto muito importante empregado na síntese de solventes orgânicos como o 2-metiltetrahidrofurano e também é frequentemente empregado como precursor na síntese de compostos bioativos [148].

A classe majoritária para os bio-óleos obtidos via pirólise catalítica utilizando ABC são os ácidos graxos. Em todas as condições catalíticas estudadas empregando-se ABC e ABCH, a quantidade de ácidos graxos apresenta-se maior do que as encontradas no bio-óleo obtido via pirólise convencional. Já o fenol apresentou valores de aproximadamente 50 mg.g⁻¹ de bio-óleo (5 e 10% de ABC). As demais classes de compostos presentes nos bio-óleos obtidos via pirólise catalítica utilizando derivados de carvão ativado (ABC e ABCH) apresentaram um decréscimo em sua concentração quando comparada ao bio-óleo obtido por pirólise não catalítica.

A partir dos resultados obtidos conclui-se que a atividade catalítica deste material tende a aumentar as reações de fragmentação durante o processo de pirólise, visto que a quantidade de compostos de baixo peso molecular aumentou, tais como o furfural, e o aumento dos produtos gasosos da pirólise [46,57].

Não há relatos na literatura sobre a utilização de carvões ativado como catalizadores em pirólise, mas esperar-se-a que seu comportamento fosse similar ao dos catalisadores ácidos, tais como zeólitas, visto que o valor de pH_{PCZ} para os derivados de ABC deste estudo ficou próximo a 2. O rendimento de bio-óleo anidro também diminuiu consideravelmente sustentando este fato (**Tabela B1 do Anexo B**). A quantidade de ácidos graxos aumentou, pois, estes compostos são muito grandes para interagir com os poros e sítios ativos do catalisador. Como consequência, a quantidade destes compostos tende a aumentar não por estarem sendo formados durante o processo de pirólise, e sim porque as demais classes presentes nos bio-óleos estão sendo convertidas em moléculas de baixo peso molecular, diminuindo a sua participação na composição geral do bio-óleo [46,57].

O efeito do aumento da quantidade de ABC no processo de pirólise também aponta para um aumento nas reações de fragmentação, pois ocorre um aumento nos produtos gasosos e diminuição na concentração de todas as classes de fenóis e aumento na classe de ácidos graxos. Como os produtos gasosos são formados basicamente por hidrocarbonetos leves e CO, estes

gases podem ser e utilizados como combustível para a produção de energia do próprio reator de pirólise [145].

O comportamento catalítico do ABCH é muito semelhante ao do ABC. As classes de compostos majoritárias são os ácidos graxos e o fenol foi o composto majoritário. Com o aumento da porcentagem de catalisador utilizado a quantidade de ácidos graxos aumentou enquanto a concentração de fenol diminuiu. O furfural também apresentou um aumento em sua concentração com o aumento da porcentagem deste catalisador. Como comentado anteriormente, estes resultados indicam que esse catalisador aumenta as reações de fragmentação durante o processo de pirólise.

Os 10 compostos majoritários dos bio-óleos obtidos via pirólise catalítica utilizando ABC e ABCH e a sua respectiva relação de valor agregado podem ser melhor visualizados no cromatograma da **Figura 20** e na **Tabela XII**, respectivamente. Novamente, a diferença entre os cromatogramas obtidos da pirólise catalítica utilizando derivados de carvão ativado esta na quantidade de cada composto presente na amostra e este fato pode ser melhor observado nas áreas de zoom da **Figura 20**.

Como pode ser visualizado na **Tabela XII** o preço comercial dos principais compostos presentes nos bio-óleos obtidos a partir da pirólise catalítica utilizando derivados de carvão ativado estão compreendidos entre R\$ 0,37 e R\$ 234,60. Os compostos que apresentam o maior preço comercial são o 2-metóxi-4-vinilfenol (ou vinil guaiacol) e um isômero do dimetóxi (propenil)-fenol (metóxi eugenol), porém estes compostos não se encontram entre os cinco majoritários.

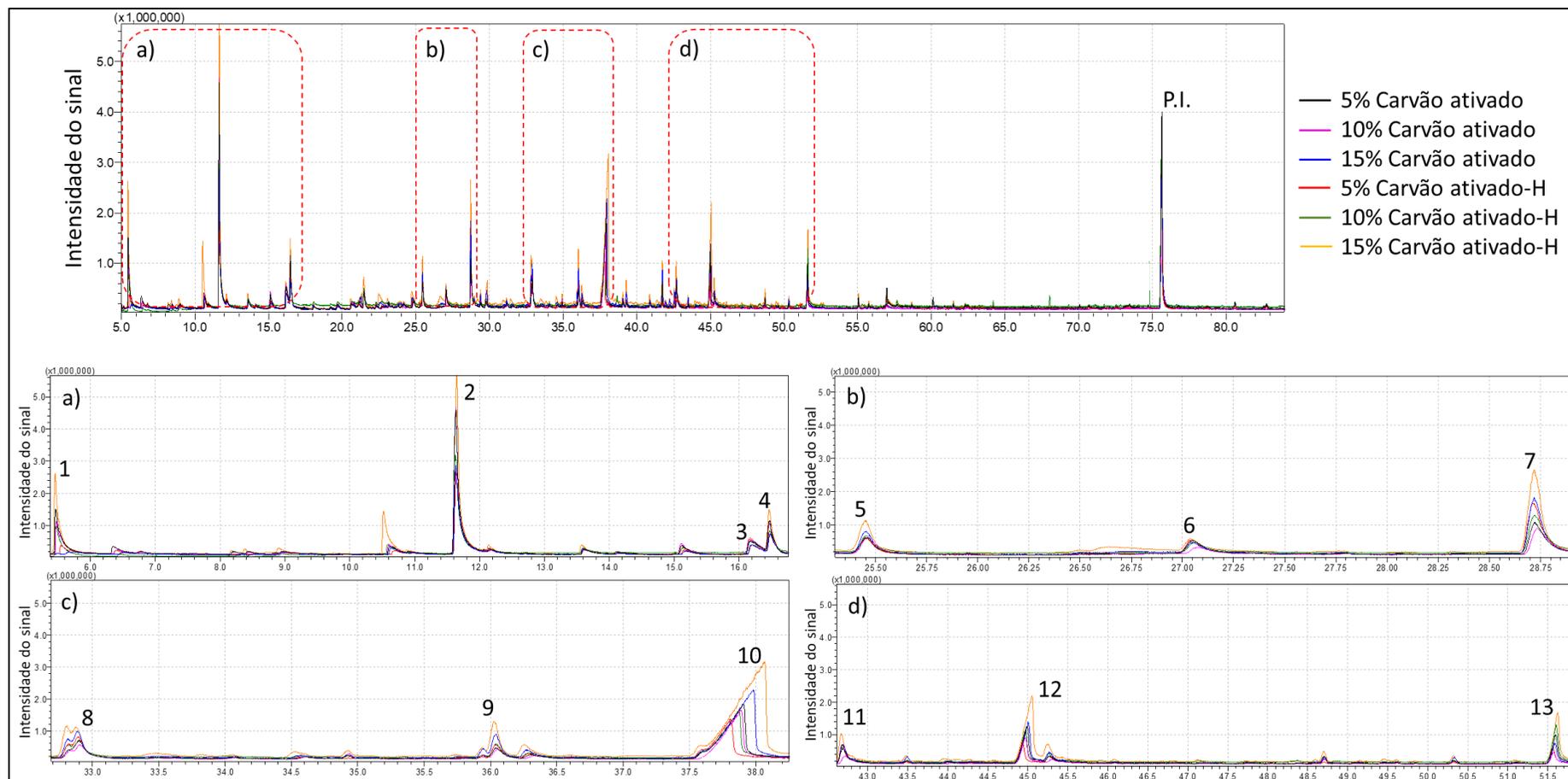


Figura 20 Cromatograma de corrente iônica total (TIIC) obtido pela análise via GC/qMS dos bio-óleos obtidos a partir da pirólise catalítica utilizando carvão ativado e carvão ativado-H. Os números correspondem aos compostos identificados na Tabela VI. PI corresponde ao padrão interno utilizado (perileno-d12). Condições cromatográficas descritas na parte experimental seção 3.4 do Capítulo II.

Tabela XII: Principais compostos tentativamente identificados nas amostras de bio-óleo obtido a partir da pirólise catalítica utilizando carvão ativado e carvão ativado-H como catalisadores e seu respectivo valor agregado aproximado.

n°	Composto	Unitário (R\$/g)	5% ABC		10% ABC		15% ABC		5% ABCH		10% ABCH		15% ABCH	
			C _{pir} (BO) (g·kg ⁻¹)	V _{agreg.} R\$/g ⁻¹	C _{pir} (BO) (g·kg ⁻¹)	V _{agreg.} R\$/g ⁻¹	C _{pir} (BO) (g·kg ⁻¹)	V _{agreg.} R\$/g ⁻¹	C _{pir} (BO) (g·kg ⁻¹)	V _{agreg.} R\$/g ⁻¹	C _{pir} (BO) (g·kg ⁻¹)	V _{agreg.} R\$/g ⁻¹	C _{pir} (BO) (g·kg ⁻¹)	V _{agreg.} R\$/g ⁻¹
1	furfural	27,60*	1,3	36,01	0,86	23,78	-	-	0,52	14,47	-	-	0,75	20,74
2	fenol	2,41	4,47	10,78	3,52	8,48	1,37	3,29	3	7,22	2,41	5,82	1,15	2,78
3	3-metil-fenol	30,20	0,89	26,74	0,86	26,02	0,32	9,6	0,52	15,83	0,48	14,58	0,32	9,83
4	2-metoxi fenol	0,37	1,07	0,4	0,83	0,31	0,3	0,11	0,71	0,26	0,6	0,22	0,4	0,15
5	4-etil-2-metoxi- fenol	6,47	0,51	3,32	0,47	3,02	0,28	1,81	-	-	-	-	0,32	2,11
6	2-methoxy-4-vinilfenol	234,60	-	-	-	-	-	-	-	-	0,34	79,95	-	-
7	2,6-dimetoxi fenol	14,04	0,89	12,43	0,79	11,09	0,6	8,4	1,2	16,83	1,14	15,95	0,78	10,9
8	2-metoxi-4-(1-propenil) fenol-(E)	41,40	0,61	25,08	0,5	20,81	0,32	13,16	0,56	23,26	0,54	22,34	-	-
9	trimetoxitolueno	88,00**	-	-	-	-	0,24	21,39	-	-	-	-	-	-
10	ácido dodecanoico	2,30	2,7	6,22	2,51	5,78	1,68	3,87	1,27	2,93	1,87	4,31	2,86	6,57
11	dimetoxi (propenil)-fenol	234,60***	-	-	-	-	-	-	0,52	123	0,51	119,93	0,3	70,52
12	ácido tetradecanoico	34,10	1,07	36,55	0,97	33,05	0,54	18,49	0,45	15,32	0,68	23,24	1,05	35,88
13	ácido <i>n</i> -hexadecanoico	38,40	0,7	26,84	0,5	19,3	0,24	9,34	0,34	12,94	0,43	16,36	0,63	24,05
TOTAL			184,37		151,64		89,46		232,06		302,7		183,53	

*O preço deste produto é dado em R\$/mL ** Valor relativo ao composto 3,4,5-trimetoxitolueno; *** Valor relativo ao composto 4-Allyl-2,6-dimethoxyphenol;

Sabendo que o valor agregado para a pirólise não catalítica é de R\$ 787,49 por kg de biomassa para os dez compostos majoritários (excluindo-se os ácidos), pode-se concluir que este valor é muito superior aos encontrados para os bio-óleos gerados a partir da pirólise catalítica utilizando tanto ABC como ABCH. A pirólise catalítica que apresenta maior valor agregado é a que utiliza 10% de ABCH (R\$258,79 kg⁻¹). Estes dados mostram que os catalisadores derivados de carvão ativado não produzem um bio-óleo com um alto valor agregado, apesar de possuir uma grande quantidade de fenol em sua composição. Este fato pode estar relacionado à acidez do catalisador. Esta acidez elevada provoca um aumento significativo das reações de fragmentação diminuindo assim, o valor agregado do bio-óleo produzido [46,57].

4.2.4 Comparação entre os bio-óleos gerados

A **Figura 21** apresenta uma comparação entre os bio-óleos quanto às classes e compostos identificados. Nesta figura tem-se um gráfico comparativo das classes de ácidos, cetonas e aldeídos (**Fig. A**), enquanto a **Figura 21 B** apresenta a distribuição das subclasses de fenóis (alquilados, metóxilados e benzenodióis). Fica evidente que para a produção de fenóis, o uso de 5% de Biochar é bastante eficiente, aumentando consideravelmente a concentração de todos os constituintes. O mesmo acontece para as cetonas (**Fig. 21A**). Entretanto, para a produção de aldeídos (principalmente furfural), a condição de pirólise com 15% de ABCH apresentou maior rendimento. Também aumentou muito a concentração de ácidos graxos, que não são de interesse maior este trabalho.

Assim, pode-se definir que o melhor catalisador usado, tanto em termos de rendimento em bio-óleo, como rendimento em fenóis foi o biochar adicionado na concentração de 5% à biomassa original. Com este processo, e de acordo com as **Tabelas B3 do Anexo B** e **Tabela X**, o valor agregado aproximado do bio-óleo aumenta de R\$ 787,49 para R\$ 1.385,22 por kg de bio-óleo gerado quando se passa do bio-óleo obtido sem catalisador para o bio-óleo da condição utilizando BC a 5%.

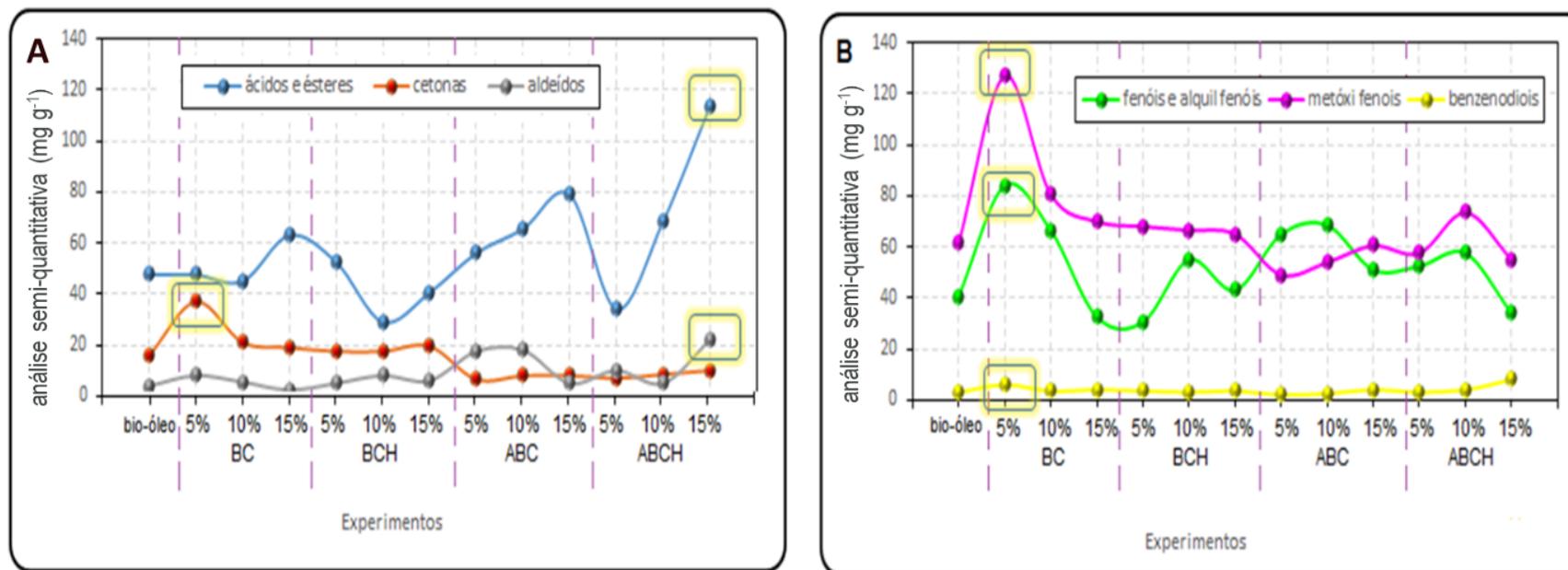


Figura 21. Gráfico comparativo das principais classes de compostos obtidos em todos os experimentos catalíticos. A – Ácidos, aldeídos e cetonas; B – fenóis (alquilados, metóxi-fenóis e benzenodióis)

5. CONCLUSÕES DESTE CAPÍTULO

A GC/qMS foi uma importante ferramenta para caracterizar qualitativamente e semi-quantitativamente os bio-óleos gerados a partir da pirólise catalítica e não catalítica, uma vez que apenas os compostos majoritários foram considerados neste capítulo. A partir do perfil simplificado dos bio-óleos foi possível estimar o valor agregado de cada composto presente nas amostras de bio-óleo e na biomassa original.

O valor agregado total do bio-óleo de coco é de R\$787,49 por quilograma de biomassa (excluindo-se os ácidos graxos). Este valor é muito alto, considerando que a matéria prima para a produção deste bio-óleo é um resíduo agroindustrial gerado em quantidades elevadas em regiões litorâneas do Brasil.

O bio-óleo obtido através da pirólise catalítica utilizando-se BC a 5% apresentou o melhor resultado em termos de aumento da concentração de fenóis (produto de maior interesse tecnológico neste bio-óleo), aumentando assim o valor agregado deste material.

Foram comparados os resultados de pirólises usando-se BC, BCH, ABC e ABCH e os resultados mostraram que a condição mais simples e barata apresenta os melhores resultados: BC a 5%. O bio-óleo obtido nesta condição apresentou um valor agregado de R\$ 1.385,22, um aumento de cerca de 75% no valor do bio-óleo bruto.

Os principais compostos identificados nestas condições de pirólise foram os fenóis (fenol - 59,0 mg·g⁻¹, m-cresol – 35,0 mg·g⁻¹, siringol – 36,5 mg·g⁻¹ e o metóxi eugenol – 19 mg·g⁻¹), todos importantes matérias primas industriais.

Outro fato importante a ser considerado é que as pirólises catalíticas geraram maiores quantidades de gases e menores quantidades de bio-óleo, em qualquer condição usada. Este fato indica claramente a ação dos catalisadores na quebra das moléculas maiores resultando em moléculas mais leves e portanto, podem ser liberadas na fase gasosa.

A expectativa quanto à formação de hidrocarbonetos usando a pirólise catalítica não foi concretizada, pois apenas uma pequena porção de hidrocarbonetos saturados (cerca de 4,0 mg·g⁻¹) foram encontrados quando se utilizou o biochar ativado (10 % de ABC e 15 % de ABCH).

CAPÍTULO III

Fast-GC×GC/TOFMS APLICADA NA CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO DE CASCA DE COCO

3. EXPERIMENTAL

3.1 Amostras

Foi utilizada a amostra de bio-óleo de casca de coco produzida por pirólise rápida, conforme descrito na seção 3.1 do Capítulo I. Para auxiliar na comparação entre as duas técnicas cromatográficas (*fast* e convencional), foi utilizado uma mistura de padrões com 30 compostos (Sigma – Aldrich, USA), bem como dois padrões internos (PI) (**Tabela XIII**)

Tabela XIII: Composição da mistura de padrões

Classe	Compostos
ácidos carboxílicos	ácido nonanoico
álcool	furano-metanol
aldeídos	furfural, 5-metilfurfural, 4-hidroxibenzaldeído, 4-hidróxi-3-metoxibenzaldeído, 4-hidróxi-3,5-dimetoxibenzaldeído
alquil fenóis	fenol, 4-metilfenol, 4-etilfenol, 3-etilfenol, 3,5-dimetilfenol, 3,4-dimetilfenol, 4-propilfenol, 4-(2-metilpropil)fenol
metóxi fenóis	2-metoxifenol, 2,6-dimetoxifenol
benzenodiolis	benzeno-1,2-diol, benzeno-1,3-diol, benzeno-1,4-diol, 4-metilbenzeno-1,2-diol
éster	tetradecanoato de metila
éter	2,3-diidro-1-benzofurano
hidrocarbonetos	dodecano
padrões internos (IS)	naftaleno-d8 (PI 1), acenaftene-d10 (PI 2)
cetonas	ciclopent-2-en-1-ona, hepten-2-ona, 2H-furan-5-ona, 3-metilciclopentano-1,2-diona, 1-(4-hidroxifenil)etanona, 4-hidróxi-3-metil-acetofenona

3.2 Análises cromatográficas

As análises do tipo convencional e *fast*-GCxGC foram realizadas em um equipamento LECO Pegasus 4D, equipado com um sistema GC 7890A (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EUA), modulador térmico, o qual não utiliza nitrogênio líquido, e um espectrômetro por tempo de voo (TOFMS). Um μL da amostra de bio-óleo foi injetado manualmente no modo sem divisão de fluxo, mantendo-se a temperatura do injetor em 280 °C. A concentração de bio-óleo em diclorometano e da mistura padrão utilizados foi de 1500 mg L⁻¹ e 80 mg L⁻¹, respectivamente. naftaleno d-8 e acenafteno d10 foram adicionados como

padrões internos, a uma concentração de 25 mg L⁻¹. Gás hélio (pureza superior a 99,999%) foi utilizado como gás de arraste a uma vazão de 1 mL min⁻¹.

Os conjuntos de colunas empregadas para as análises foram: DB-5 (5% difenil / 95% dimetil-siloxano) na primeira dimensão e DB-17 (50% -fenil-metil-polissiloxano) na segunda dimensão. Para a *fast*-GCxGC, foi utilizado um comprimento de colunas mais curto: na ¹D (10 m × 0,18 mm × 0,25 μm) e ²D (1,1 m × 0,18 mm × 0,18 μm).

Na análise de GCxGC convencional foi empregada uma coluna com 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm na ¹D e uma coluna com 1,25 m × 0,18 mm × 0,18 μm na ²D. A taxa de aquisição de dados foi de 200 Hz, mantendo-se a linha de transferência em 280 °C e a fonte de íons em 250 °C. O *chiller* do modulador foi ajustado a -80 °C e o período de modulação utilizado na *fast*-GCxGC foi de 3,5 segundos, enquanto na GCxGC convencional, este valor foi de 5 segundos. A diferença entre as temperaturas dos fornos primário e secundário foi de 15 °C durante toda a análise. As demais condições utilizadas nos métodos de GCxGC, bem como o tempo de cada análise estão apresentados na **Tabela XIV**.

Tabela XIV: Condições utilizadas nos métodos de GCxGC e o respectivo tempo de análise de cada um dos métodos estudados

Método	Teste	Programação do forno	Tempo de análise
Método 1	<i>fast</i> - GCxGC	45°C/ 5min 10°C/min até 260°C(3,5min)	30 mim
Método 2	<i>fast</i> -GCxGC	45°C/ 2min 15°C/min até 260°C (2,5min)	18,83 min
Método 3	<i>fast</i> -GCxGC	45°C/ 2min 20°C/min até 260°C (2,5min)	15,25 min
Método 4	GCxGC-convencional	40°C/ 5min 3°C/min até 260°C (11,66min)	90,00 min

3.3 Análise de dados

O processamento dos dados foi realizado pelo software ChromaTOF versão 451.6 (Leco, Estados Unidos), o qual possui a importante ferramenta de deconvolução espectral capaz, de diferenciar espectros de massa coeluídos em um único pico cromatográfico. A tentativa de identificação dos compostos foi

realizada em duas etapas. Em primeiro lugar, os espectros de massa de cada pico foram comparados com a biblioteca NIST. Desta forma, compostos com similaridade espectral menor que 75%, picos típicos de sangria de coluna, picos de solvente e caudas foram considerados como picos não identificados. Após esta etapa, um gráfico de dispersão foi construído com os compostos restantes para verificar sua posição no espaço cromatográfico, a fim de classificar os picos por classes. Picos fora de sua região característica foram considerados não identificados e, conseqüentemente, removidos do tratamento de dados [12].

4. RESULTADOS

4.1 Otimização da taxa de aquecimento para *fast*-GC×GC

A **Figura 22** mostra os diagramas de cores para o bio-óleo de casca de coco, obtidos pelo sistema GC×GC/TOFMS, de acordo com os métodos propostos na **Tabela XIV**. A análise qualitativa das classes de compostos identificadas nesta figura é apresentada na **Tabela XV** e pode ser visualizado graficamente na **Figura 23**.

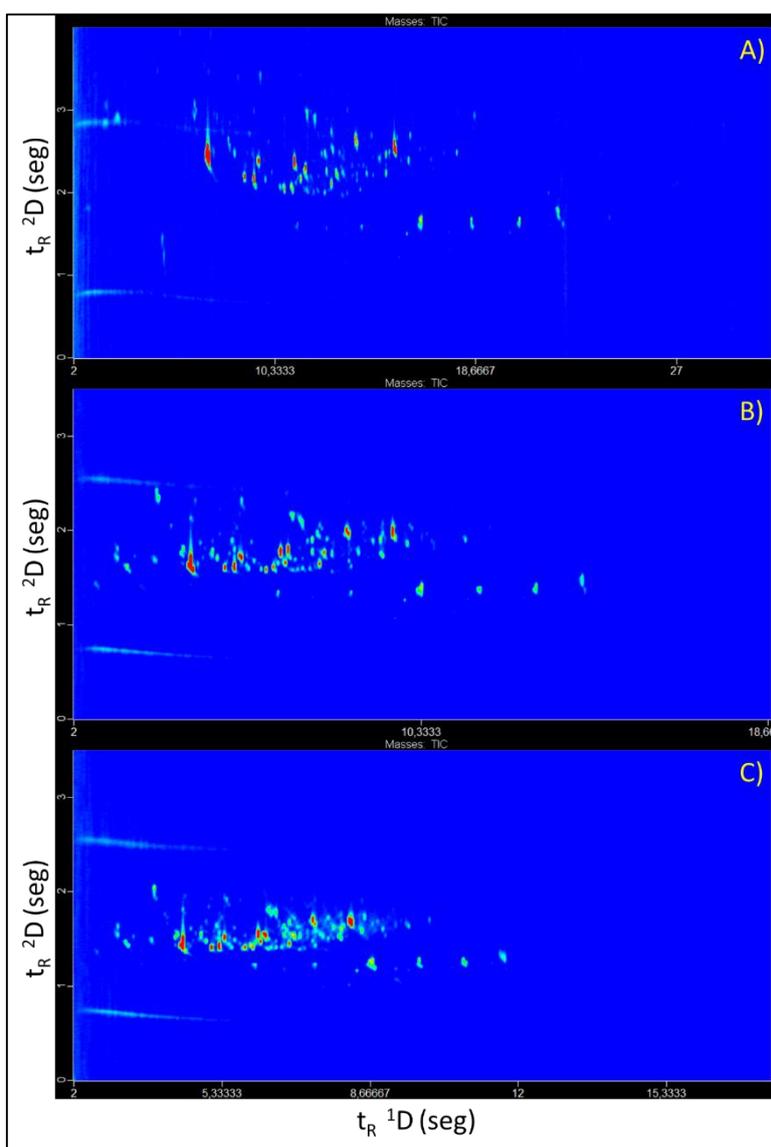


Figura 22: Diagramas de cores obtidos a partir da análise do bio-óleo da casca de coco usando A) Método 1, B) Método 2 e C) Método 3 via GC×GC/TOFMS, conforme **Tabela XIV**.

Tabela XV: Distribuição das classes de compostos em termos de número de compostos tentativamente identificados na análise da amostra de bio-óleo utilizando-se os diferentes métodos de *fast-GC×GC* propostos na **Tabela XIV**.

classe	Número de compostos tentativamente identificados		
	Método 1	Método 2	Método 3
álcool	7	4	4
aldeído	15	13	10
anidrido	1	1	1
ácido carboxílico	11	19	18
éster	16	15	16
éter	5	9	15
hidrocarboneto	55	62	42
cetona	84	99	66
nitrogenado	26	38	19
fenol	66	60	40
derivados de açúcar	7	7	6
Total	293	327	237

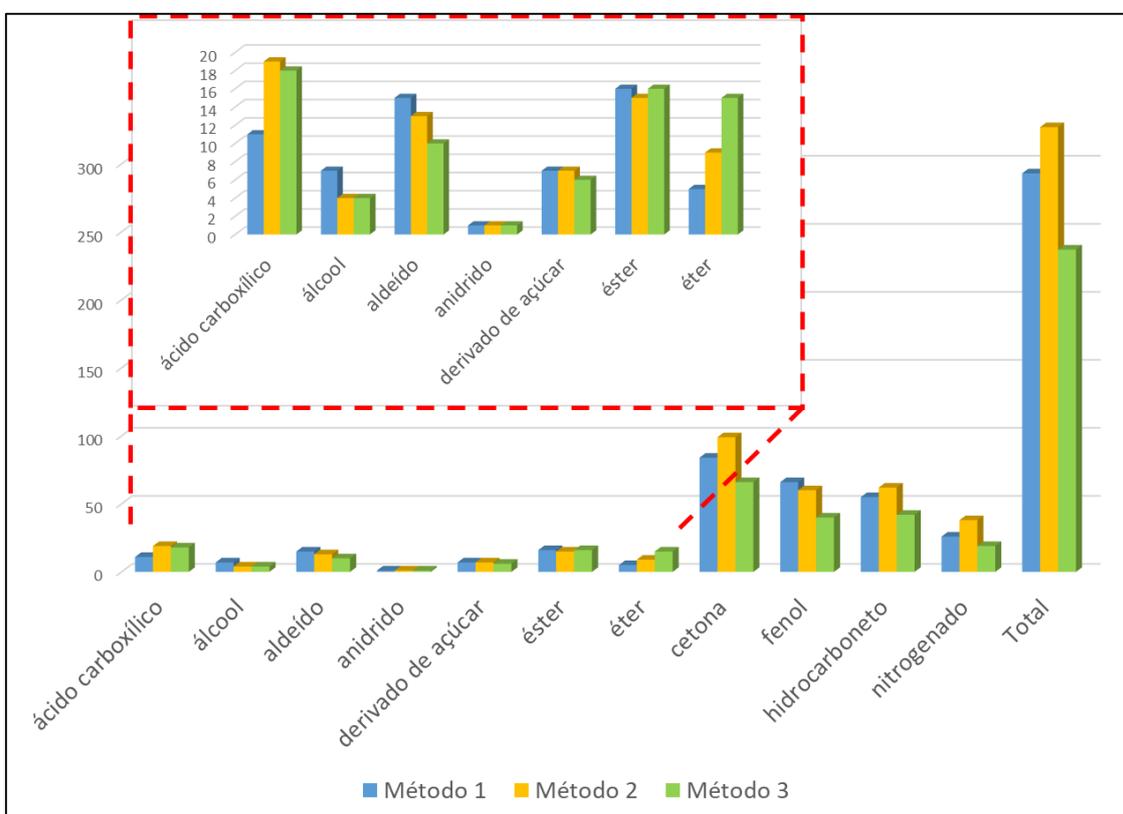


Figura 23: Número de compostos tentativamente identificados nos cromatogramas apresentados na **Figura 22**.

O aumento da taxa de aquecimento de 10 para 20 °C min⁻¹ (Métodos 1 a 3) resultou em um agrupamento dos picos no espaço cromatográfico (**Figura 22**). Esse efeito é esperado, uma vez que o incremento da taxa de aquecimento aumenta a temperatura de eluição de cada composto, tanto na primeira como na segunda dimensões [115,149]. Este efeito é também evidente no método 3 (**Figura 22C**), pois os compostos estão distribuídos em apenas 25% do espaço de separação, comprometendo assim, a resolução cromatográfica desta análise [115,149].

A **Figura 23** mostra a redução no número de compostos tentativamente identificados quando se utiliza o método 3. Este resultado é esperado, devido ao aumento nas coeluições dos compostos e consequente perda da qualidade dos espectros de massa, culminando no aumento do número de picos não identificados. Portanto, o método 3 não pode ser aplicável em análises do tipo *fast-GC*×GC para análises de bio-óleo, pois parte da informação presente nesta amostra complexa é perdida. Mondello et.al. [150] compararam dados de espectros de massa obtidos por *fast-GC*/qMS e GC/qMS convencional em amostras de óleo essencial, sendo constatado uma pequena perda de similaridade do espectro de massas relativos aqueles da biblioteca do software para alguns compostos estudados pelos autores.

Na **Figura 24** pode-se visualizar o cromatograma parcial evidenciando a separação de quatro compostos distintos, usando-se os métodos de *fast-GC*×GC. O único composto completamente separado nos três métodos testados foi um ácido graxo livre (FFA). O método 1 separou perfeitamente todos os quatro compostos, enquanto no método 2 foi observada a coeluição de um C3-fenol e C1-metoxi-fenol. Finalmente, no método 3, o único composto não-coeluído foi o FFA. Embora tenham sido observadas coeluições nos métodos 2 e 3, através do cromatograma do íon extraído e das ferramentas de deconvolução espectral, é possível visualizar a razão m/z e o espectro de massa de cada composto, desta forma, a informação da amostra é mantida.

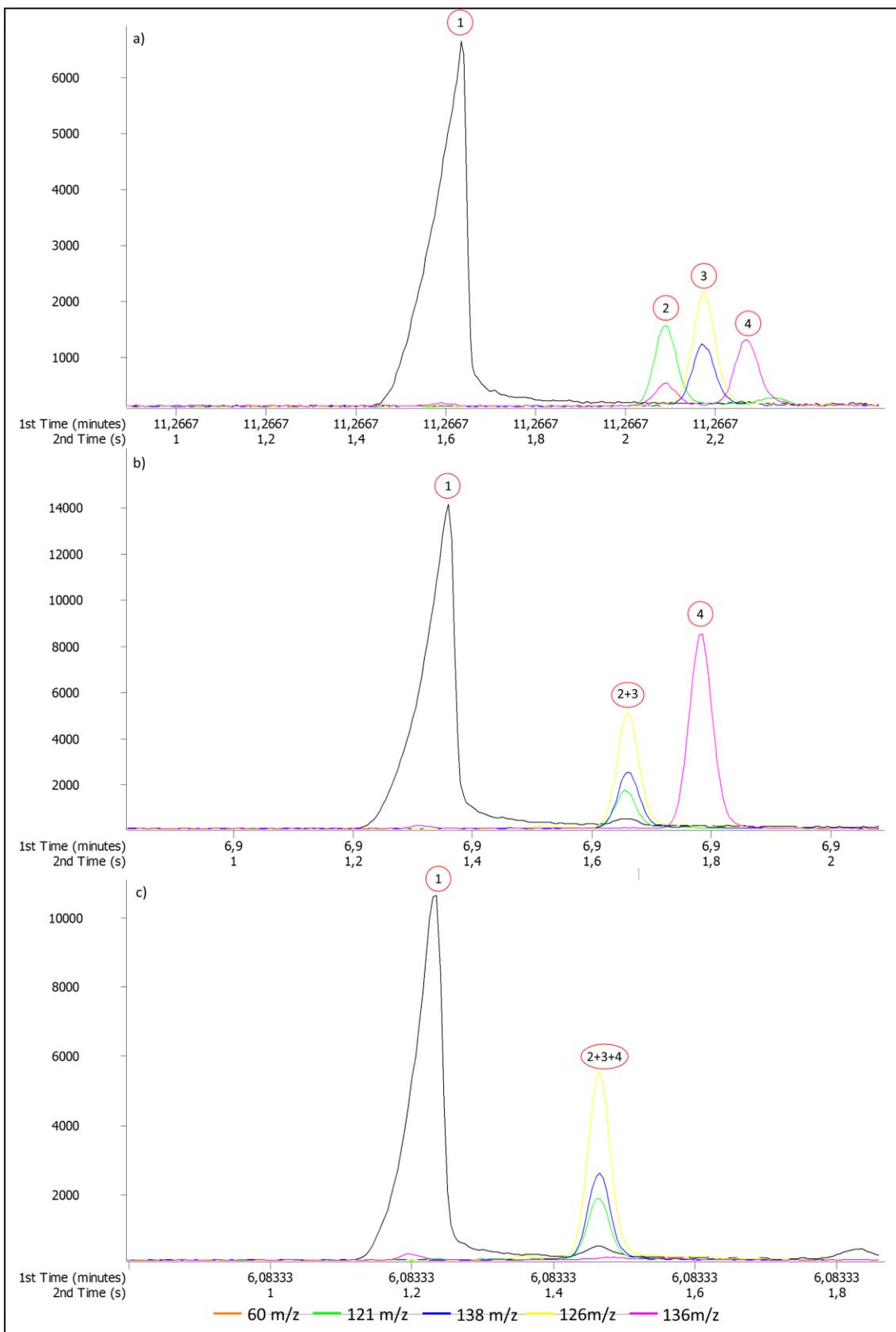


Figura 24: Cromatogramas parciais do bio-óleo de casca de coco utilizando a) método 1, b) método 2 e c) método 3 via GCxGC/TOFMS (Tabela XIV). Os números 1 a 4 e a razão m/z correspondem aos seguintes compostos: FFA (60 m/z), C3-fenol (121 m/z), C1-metóxi-fenol (123 m/z, 138 m/z) e naftaleno-D8 (136 m/z) respectivamente.

Pelas razões citadas, o método 2 ($15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) foi escolhido como a melhor condição para analisar amostras de bio-óleo através da *fast*-GC×GC. Tal condição será utilizada na próxima etapa deste estudo (avaliação da *fast*-GC×GC). A principal vantagem deste método é o baixo tempo de análise aliado com a capacidade de preservar a qualidade do cromatograma obtido quando comparado com os outros métodos de *fast*-GC×GC estudados.

4.2 Avaliação da *fast*-GC×GC

4.2.1 Mistura de padrões

Uma mistura padrão contendo as principais classes de compostos presentes nas amostras de bio-óleos foi utilizada para avaliar os métodos *fast*-GC×GC e GC×GC convencional, como mostra a **Figura 25**. Tais cromatogramas foram obtidos utilizando o método 2 (*fast*-GC×GC) e o método 4 (GC×GC convencional) de acordo com a **Tabela XIV**. Os valores para largura a meia altura ($w_{0,5}$) e S/R para a mistura padrões estão descritos na **Tabela XVI**.

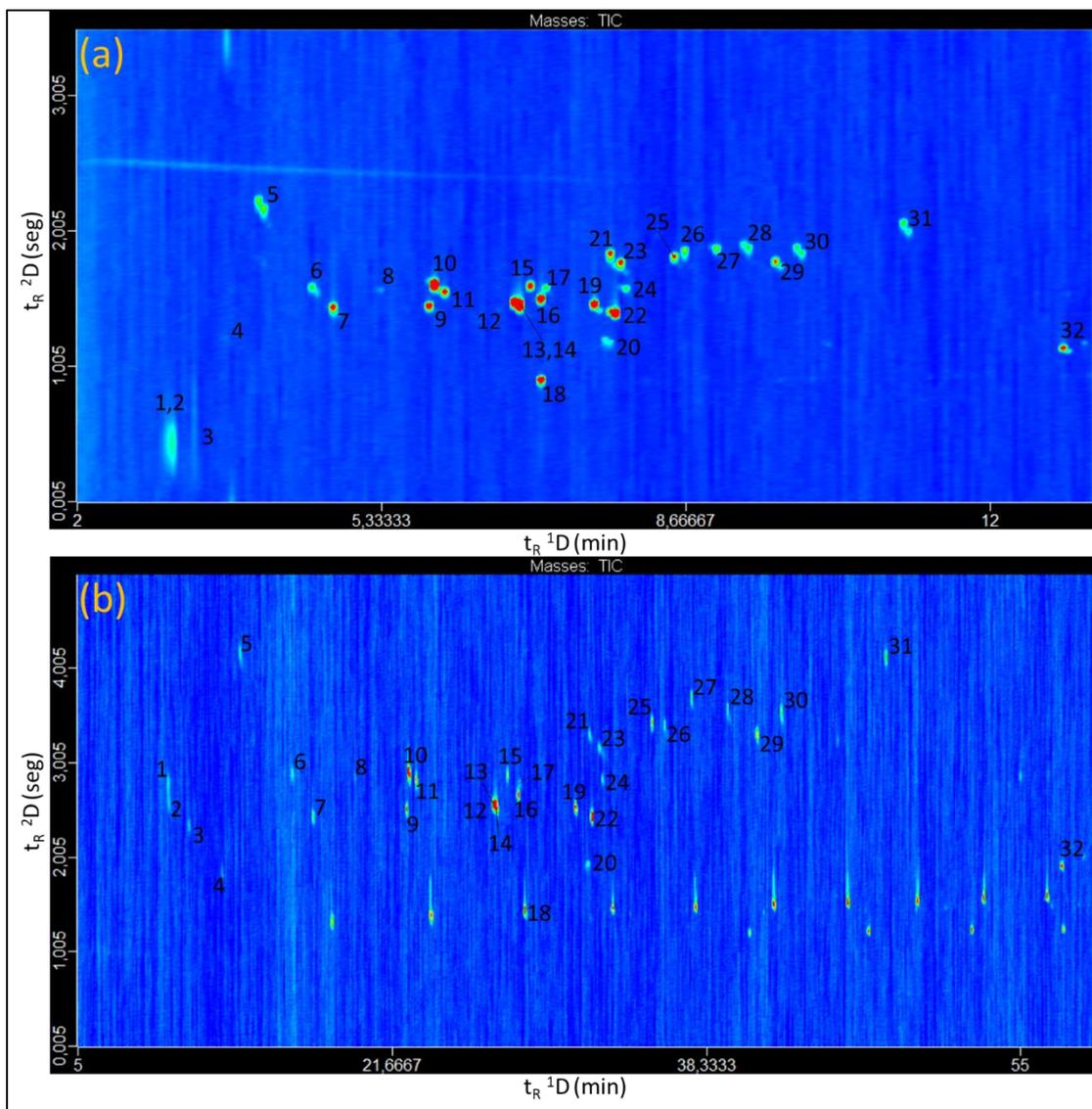


Figura 25: Diagramas de cores obtidos a partir da análise do bio-óleo da casca de coco usando a) Método 2, b) Método 4, conforme **Tabela XIV**.

Tabela XVI: Valores de largura a meia altura ($w_{0,5}$) dos picos na 1D e relação sinal ruído (S/R) obtidos nas análises *fast*-GCxGC e GCxGC-convencional.

pico	composto	F-GCxGC		C- GCxGC	
		$w_{0,5} ^1D$ (ms)	S/R	$w_{0,5} ^1D$ (ms)	S/R
1	2-ciclopenten-1-ona	*	*	195	325
2	furfural	*	*	166	721
3	2-furanometanol	43	11121*	112	280
4	heptan-2-ona	58	314	125	801
5	2H-furan-5-ona	67	7755	157	470
6	5-metilfuran-2-carbaldeído	52	2866	139	446
7	fenol	45	13103	108	1148
8	3-metilciclopentano-1,2-diona	47	422	99	162
9	4-metilfenol	40	10536	94	1519
10	2,3-diidro-1-benzofurano	55	18005	114	990
11	2-metoxifenol	41	7950	108	2339
12	4-etilfenol	60	177	76	27140
13	3-etilfenol	*	*	92	2194
14	3,5-dimetilfenol	*	*	90	64158
15	3,4-dimetilfenol	44	18250	98	1478
16	1,2,3,4,5,6,7,8-octadeuterionaftaleno	45	13965	113	1664
17	benzeno-1,2-diol	41	3309	85	236
18	dodecano	39	21464	73	184
19	4-propilfenol	44	32344	80	1652
20	ácido nonanoico	47	1550	71	725
21	benzeno-1,4-diol	49	8904	92	352
22	4-(2-metilpropil) fenol	41	6174	114	854
23	benzeno-1,3-diol	50	7935	96	266
24	4-metilbenzeno-1,2-diol	40	1841	85	478
25	2,6-dimetoxifenol	46	3841	101	978
26	4-hidroxibenzaldeído	55	3915	109	623
27	4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído	47	2712	113	710
28	1-(4-hidroxifenil) etanona	54	3387	118	1006
29	1,1,2,2,3,4,5,6,7,8-ecadeuterioacenaftaleno	45	4499	123	842
30	1-(4-hidróxi-3-metilfenil) etanona	52	2910	116	1181
31	4-hidróxi-3,5-dimethoxibenzaldeído	54	1610	123	524
32	tetradecanoato de metila	31	11821	56	3342

* compostos coeluídos

A ordem de eluição dos picos e a separação por classes foi preservada ao utilizar tanto a GCxGC convencional quanto a *fast*-GCxGC, como pode ser visualizado na **Figura 25**. Para a técnica GCxGC convencional, todos os padrões na mistura estudada foram identificados (**Tabela XVI**). A identificação dos compostos 3-etil-fenol e 3,5-dimetil-fenol só foi possível com a ferramenta

de deconvolução espectral. Por outro lado, a análise por *fast-GCxGC* mostrou 2 regiões de coeluição (**Figura 26**).

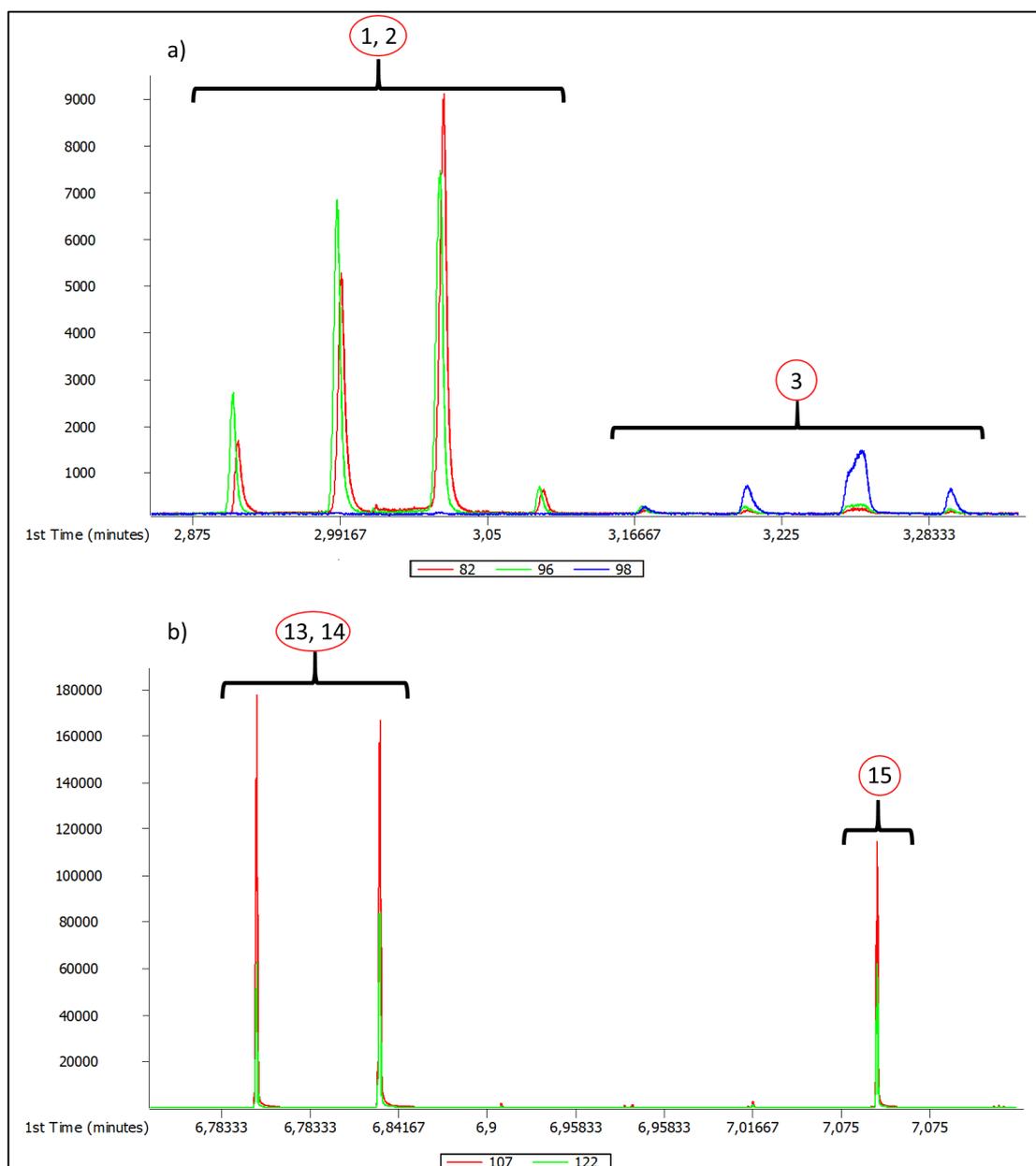


Figura 26: Cromatogramas parciais do bio-óleo de casca de coco mostrando as coeluições entre os picos a) 1 e 2 e b) 13 e 14 encontrados na análise *fast-GCxGC*. Os números dos picos e a razão massa carga correspondem aos picos apresentados na **Tabela XVI**.

Os picos 1 e 2 (2-ciclopenten-1-ona e furfural, respectivamente), e os picos 13 e 14 (3-etilfenol e 3,5-dimetilfenol, respectivamente) não foram resolvidos nas análises por *fast-GCxGC*. O primeiro par de compostos (picos 1

e 2) apresentam-se coeluídos, porém é possível observar os espectros de massa característicos de cada um deles. Como pode ser observado na **Figura 26 (a)** os picos 1 e 2 estão ligeiramente separados e sua identificação só é possível devido à ferramenta de deconvolução espectral. Esta é capaz de mostrar o verdadeiro espectro de massa de cada composto envolvido nesta coeluição. Em contrapartida, para a coeluição cromatográfica entre os picos 13 e 14, isômeros de posição, a ferramenta de deconvolução espectral não foi capaz de identificar os espectros de massa dos compostos envolvidos, pois os espectros de massa dos picos 13 e 14 são muito semelhantes (**Figura 27**).

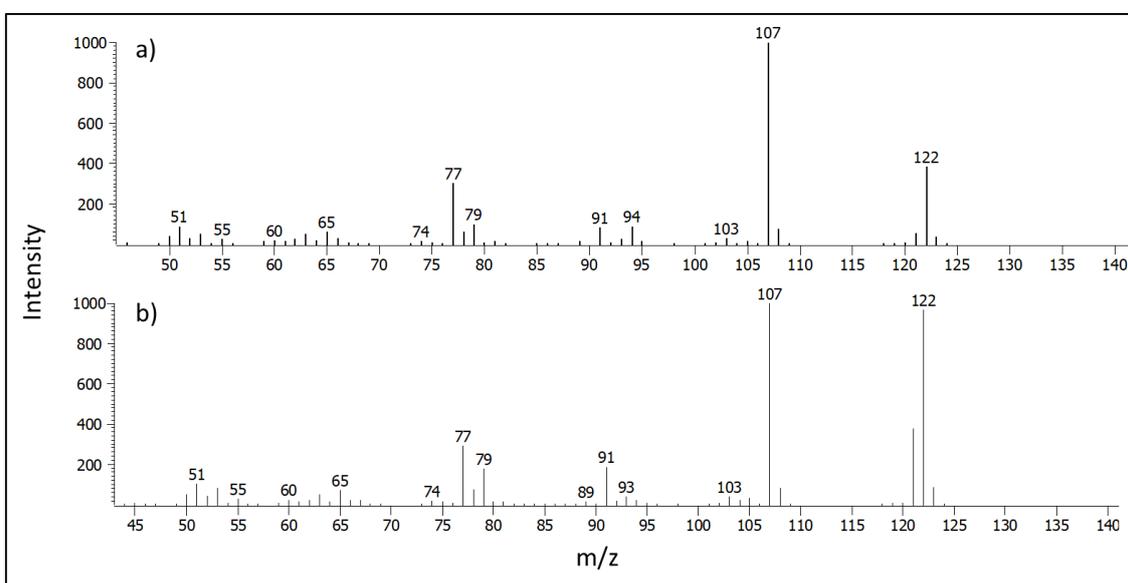


Figura 27: Espectros de massa dos picos a) 13 (3-etil-fenol) e b) 3,5-dimetilfenol envolvidos na coeluição.

A única diferença entre os dois espectros de massa é a intensidade da razão m/z . Este fato mostra que alguns isômeros podem ser perdidos ao passarmos da GC×GC para *fast*-GC×GC.

A primeira região de coeluição pode ser visualizada em aproximadamente 3 minutos da análise, neste período os seguintes compostos estão co-eluídos: 2-ciclopenten-1-ona, furfural e 2-furanometanol. A segunda região de coeluição (6,78 minutos) consiste em compostos de tempos de retenção muito próximos (3-etil-fenol e 3,5-dimetil-fenol). As características físico-químicas (temperatura de ebulição e polaridade) desses compostos são muito semelhantes, o que pode justificar tais coeluições^[115]. Um número maior de coeluições era esperado ao realizar-se a análise por *fast*-GC×GC, pois a taxa de aquecimento é maior

quando comparado à GC×GC convencional, assim, compostos com temperatura de ebulição e características químicas muito semelhantes não seriam eficientemente separados por tal análise ^[115,151]. A perda de poder de separação atribuída às condições de *fast*-GC também foi relatada por Junges et al. ^[115]. Em seu trabalho, a análise via *fast*-GC×GC de uma mistura de padrões apresentou regiões de coeluição para compostos com características químicas semelhantes. A solução apontada pelos autores é usar colunas enantiosseletivas.

Os valores de larguras a meia altura de pico ($w_{0,5}$) na ¹D para a análise via *fast*-GC×GC ficaram entre 31 e 67 ms, e os valores deste mesmo parâmetro para GC×GC convencional estão compreendidos entre 56 e 195 ms (**Tabela XVI**). Em geral, os valores de largura de pico para GC×GC convencional foram maiores. Este fato pode estar associado à espessura do filme da fase estacionária da coluna de primeira dimensão, bem como ao diâmetro interno e comprimento das colunas utilizadas em cada caso. Desta forma, é esperado que em colunas mais longas, com maior espessura de filme e maior diâmetro interno ocorra um efeito de alargamento da banda cromatográfica. Outro fator importante é a taxa de aquecimento aplicada em cada caso. Em baixas taxas de aquecimento, os compostos tendem a interagir mais tempo com a fase estacionária da coluna ¹D, resultando em um efeito de alargamento da banda ^[115,151]. Em contraste, altas taxas de aquecimento geram menores larguras de pico, devido à diminuição da interação entre os analitos e a coluna ^[152,153]. A análise de óleos essenciais realizada por Mondello et. al. ^[152] também revelou que partindo-se da GC convencional para *fast*-GC ocorre uma diminuição nas larguras de pico dos compostos.

Outro benefício do *fast*-GC×GC é o aumento no valor do sinal registrado pelo detector. A **Figura 28** mostra o aumento do sinal cromatográfico para a mistura padrão analisada por *fast*-GC×GC, em comparação com o GC×GC.

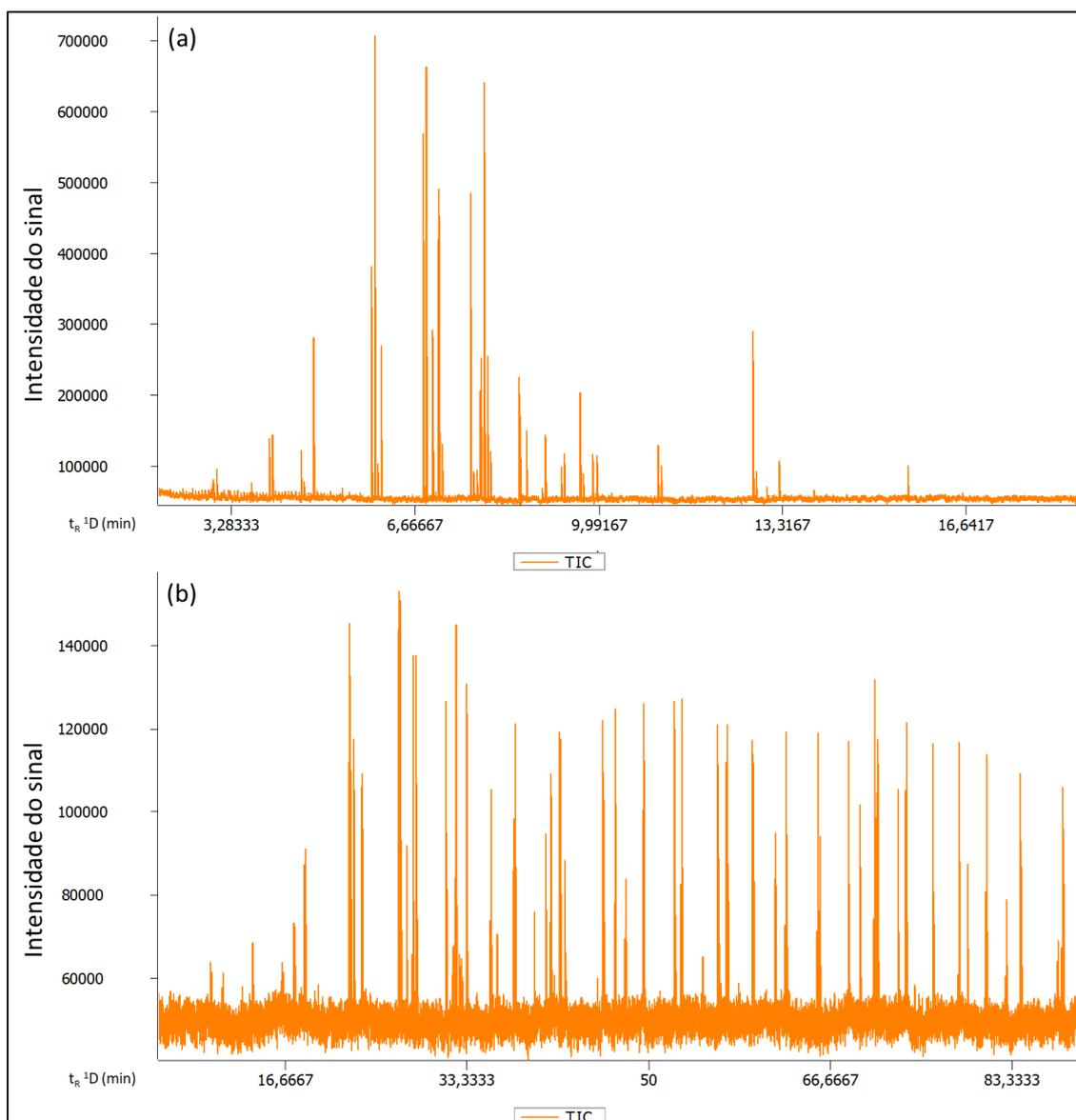


Figura 28: Sinal cromatográfico obtido através da análise da mistura de padrões usando (a) *fast-GCxGC* e (b) *GCxGC* convencional via *GCxGC /TOFMS*.

O aumento observado pode chegar a 4,85 vezes para o benzofurano, 3,84 para o fenol e 1,68 para a vanilina, evidenciando que o aumento de sinal pode ser observado para todas as classes de compostos presentes na mistura padrão [114,115,149]. Outra informação importante que pode ser visualizada na **Figura 28** é a intensidade do ruído para ambas as técnicas. Valores altos são encontrados para a *GCxGC* convencional, enquanto valores mais baixos são obtidos quando se utiliza a *fast-GCxGC*.

Uma consequência direta do aumento do sinal cromatográfico e de baixos valores de ruído observada na *fast-GCxGC* será o aumento da relação sinal-

ruído. Valores elevados desse parâmetro resultam em análises qualitativa e quantitativa de ótima qualidade [13,115,154].

As altas taxas de aquecimento produziram picos mais estreitos e, conseqüentemente, os valores da relação sinal/ruído aumentaram, mostrando outra peculiaridade da técnica de *fast-GC×GC* [114,115,149]. Giocastro et.al. [13] analisaram uma mistura padrão de alergênicos via *fast-GC×GC* e também encontraram um aumento nos valores da relação sinal/ruído quando comparados com os métodos convencionais. Em alguns padrões, esse aumento foi de 3 a 9 vezes maior do que o convencional GC×GC.

A mistura padrão analisada via *fast-GC×GC* apresentou, apesar da perda de identificação de alguns compostos com características físico-químicas semelhantes, a mesma ordem de eluição dos compostos bem como a separação por classes no diagrama bidimensional foi mantida [10,59,131,140]. Desta forma, pode-se supor que o número de compostos identificados na amostra real de bio-óleo usando-se *fast-GC×GC* poderá ser igual ou superior ao encontrado no método convencional, devido a picos mais estreitos, com intensidades mais elevadas e um baixo valor de ruído.

Outro resultado relevante é o ganho no tempo de análise. A análise convencional de todos os padrões passou de 57,17 min na GC×GC convencional para 12,79 min na *fast-GC×GC*, economizando 45 minutos de análise.

4.2.2 Análise da amostra real

A **Figura 29** mostra o diagrama de cores para a análise de bio-óleo anidro obtido por *fast-GC×GC*.

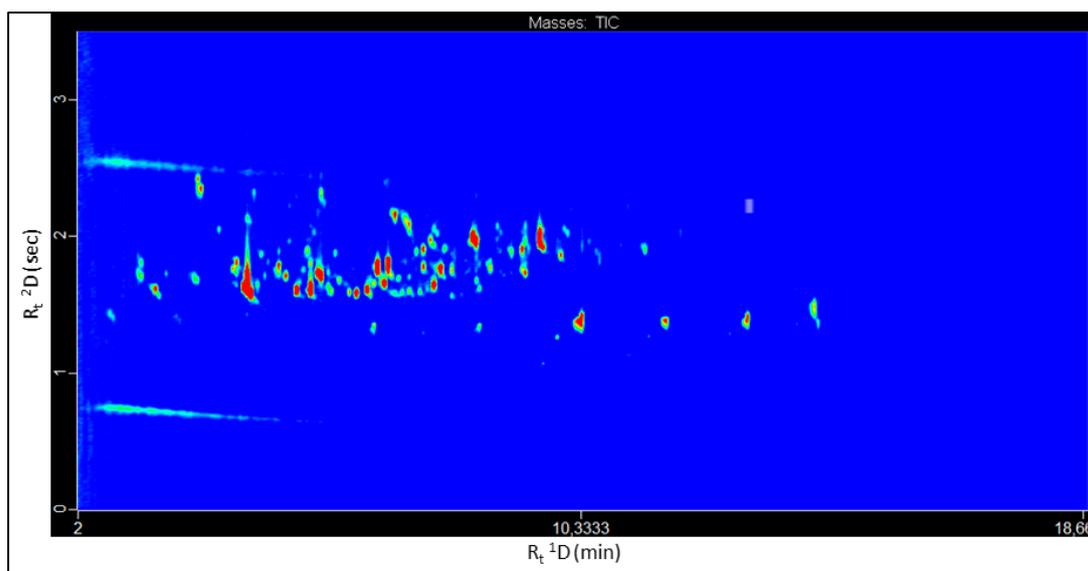


Figura 29: Diagrama de cores obtido a partir da análise do bio-óleo da fibra de coco usando *fast-GCxGC/TOFMS*.

Na análise do bio-óleo de casca de coco via *fast-GCxGC* foram identificados tentativamente 327 compostos, pertencentes às classes de fenóis, cetonas, aldeídos, ácidos graxos, hidrocarbonetos lineares e aromáticos, ésteres, nitrogenados, entre outros.

Devido à dificuldade na aquisição de todos os compostos identificados, o que permitiria a análise quantitativa dos mesmos através da construção de curvas de calibração e determinação de parâmetros de mérito, foi registrado a área relativa (área%) de cada pico como sendo proporcional à sua concentração na amostra. Sabe-se que essa consideração gera um erro, uma vez que os fatores de resposta não puderam ser calculados e certamente seriam diferentes. No entanto, para fins de comparação entre os dois procedimentos (*fast-GCxGC* e *GCxGC*), a metodologia parece ser apropriada [13].

Os resultados da análise qualitativa, em termos de porcentagem de área e o número de picos em cada classe presentes na amostra de bio-óleo podem ser visualizados na **Figura 30**.

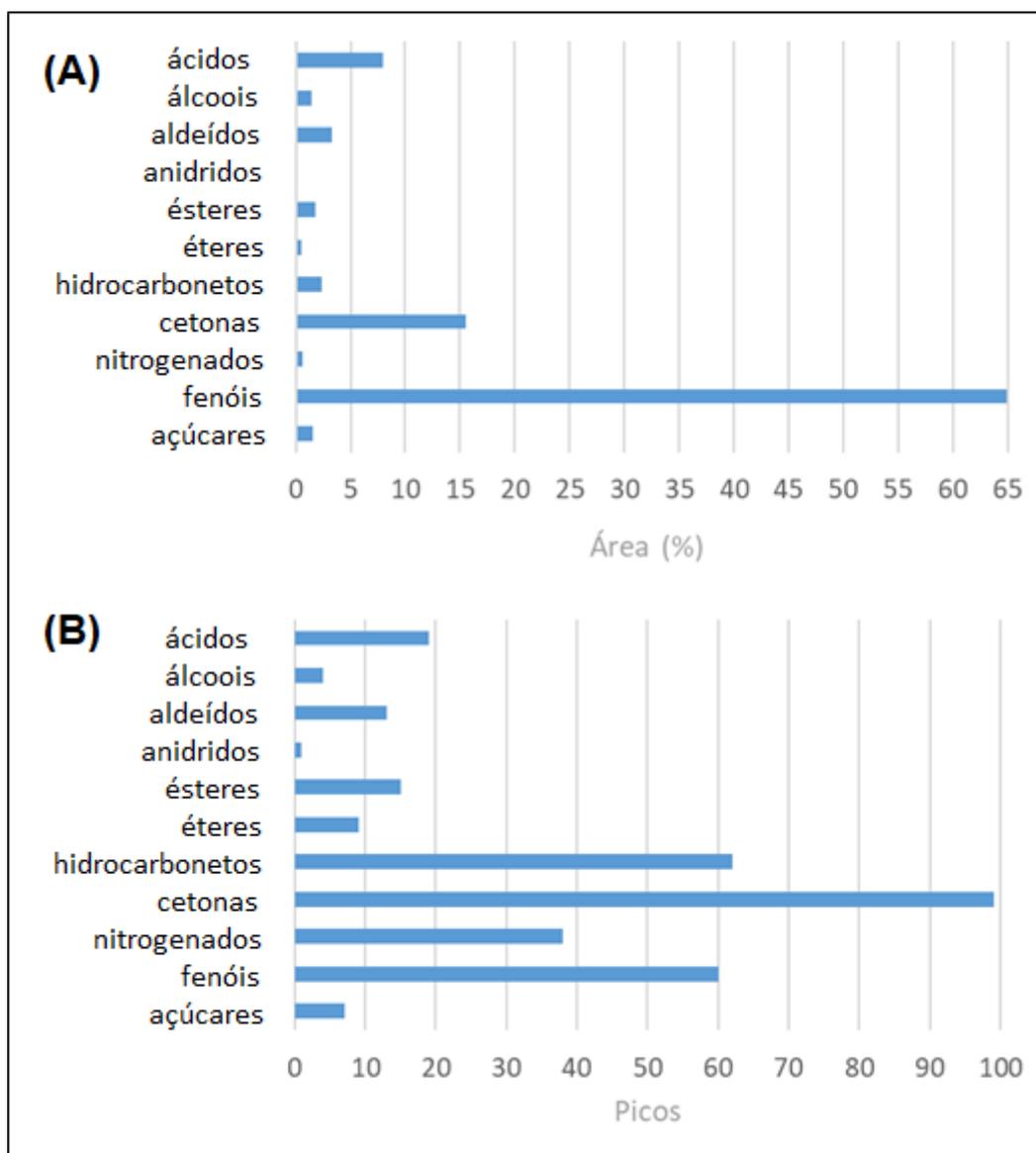


Figura 30: Análise qualitativa para a distribuição das classes de compostos em termos de (A) porcentagem de área e (B) número de picos presentes no bio-óleo, via *fast-GCxGC/TOFMS*.

Os dados apresentados na **Figura 30** são muito semelhantes aos estudos publicados recentemente sobre bio-óleos de fibra de coco usando-se *GCxGC/TOFMS* [11,113,129]. Todos os estudos apontam que os bio-óleos de fibra de coco são compostos essencialmente por fenóis (65%), seguidos por cetonas (15%), sendo que esta última classe apresenta-se com maior quantidade de compostos tentativamente identificados [11,113,129]. Estes resultados provam que a informação sobre os componentes do bio-óleo não foi perdida ao passar do método de análise convencional para o método *fast* [11,100,113,129].

O número de compostos tentativamente identificados para análise GCxGC de diferentes bio-óleos pode ser visto na **Tabela XVII**.

Tabela XVII: Número de compostos tentativamente identificados em amostras de bio-óleos analisadas via GCxGC convencional.

pirólise	Tipo de bio-óleo	Método	Tempo de análise (min)	Compostos tentativamente identificados	referência
coco	bio-óleo anidro	<i>fast</i> GCxGC/TOFMS	18,83	327	presente trabalho
<i>silverskin</i>	bio-óleo anidro	GCxGC-qMS	77,00	228	[100]
mamona	bio-óleo anidro	GCxGC/TOFMS	102,00	327	[118]
talo de mamona	bio-óleo anidro	GCxGC/TOFMS	102,00	254	[118]
creosoto	bio-óleo derivativado	GCxGC/TOFMS	88,67	255	[124]
casca de arroz	bio-óleo anidro	GCxGC/TOFMS	60,00	106	[12]
caroço de pêssego	bio-óleo anidro	GCxGC/TOFMS	67,67	223	[12]

O número de compostos tentativamente identificados na *fast*-GCxGC mostrou-se superior aquele obtido com GCxGC convencional, já que o valor encontrado (327) é, na maioria dos casos, superior ao encontrado em outros bio-óleos (**Tabela XVI**), até mesmo quando comparado com estudos recentes para o bio-óleos de fibra de coco via GCxGC convencional. A melhoria do sinal cromatográfico (picos mais estreitos) e a diminuição do sinal/ruído gerados pela análise por *fast*-GCxGC, permitiram a identificação tentativa de um maior número de compostos em um menor período de tempo.

Esta é a primeira vez que um modulador térmico que não utiliza nitrogênio líquido foi usado para a análise de bio-óleos. Os principais estudos em análise de bio-óleo via cromatografia gasosa bidimensional foram realizados utilizando-se moduladores criogênicos [12,100,137] e estudo comprova que o desempenho do modulador utilizado é muito semelhante ao criogênico convencional para este tipo de análise. Outra melhoria cromatográfica observada deste modulador utilizado foi, quando comparado com moduladores criogênicos (uso de

nitrogênio), é a redução do efeito de cauda presente nos compostos do bio-óleo. Desta forma, além do excelente desempenho do sistema, pode-se destacar a vantagem do não uso de nitrogênio líquido durante a análise. O nitrogênio líquido é caro e de difícil transporte devido a sua alta volatilidade. Os compostos voláteis dos bio-óleos foram devidamente identificados nas técnicas *fast*-GC×GC e GC×GC convencional utilizando-se o modulador térmico livre de nitrogênio, mostrando que, apesar das temperaturas mais elevadas durante a etapa de modulação (-80 °C), a informação sobre os componentes da amostra foi mantida.

5. CONCLUSÕES DESTE CAPÍTULO

A análise GCxGC convencional é usada em diferentes tipos de amostras devido à sua capacidade de separação, mas o custo de cada análise é alto devido à energia elétrica, gastos com consumíveis e gases utilizados nesta técnica. Nesse contexto, a *fast-GCxGC* mostrou-se uma ferramenta analítica promissora para análise de bio-óleos, uma vez que uma das principais peculiaridades desta técnica é a redução do tempo de análise da amostra. Pôde-se constatar que o aumento gradativo na taxa de aquecimento, além de diminuir o tempo de análise na *fast-GCxGC*, também afeta negativamente a separação dos compostos presentes no bio-óleo. Portanto, o método de *fast-GCxGC* escolhido foi aquele que obteve a melhor separação em um curto espaço de tempo (método 2). Este novo método otimizado para a amostra de bio-óleo apresentou 80% de redução de tempo em relação ao método convencional e desta forma, é possível realizar um número maior de análises em um mesmo período.

A análise por *fast-GCxGC* manteve a informação relacionada à identidade dos componentes correspondentes aos picos, mesmo quando ocorreu co-eluição devido ao uso da deconvolução espectral quando comparada com GCxGC convencional. A análise da mistura padrão e da amostra de bio-óleo apresentaram aumento do sinal cromatográfico e aumento do sinal ruído para as análises rápidas. Desta forma, através do aumento da relação sinal-ruído dos picos cromatográficos foi possível identificar tentativamente um número maior ao encontrado no método convencional. A melhoria do sinal cromatográfico também é muito benéfica para o próprio equipamento, uma vez que é possível trabalhar com amostras de bio-óleo com concentrações menores.

Este estudo mostrou que o *fast-GCxGC* é uma técnica promissora e pode ser aplicada para caracterizar diferentes tipos de matrizes complexas sem perder informação sobre a amostra.

CAPÍTULO IV

Efeito da taxa de aquisição na
análise do bio-óleo por *fast-*
GC×GC/TOFMS

3. EXPERIMENTAL

3.1 Amostras

Foi utilizada a amostra de bio-óleo produzida na seção 3.1 do Capítulo I.

3.2 Análise cromatográfica

Para este estudo, foi analisado a mesma amostra de bio-óleo da fibra da casca de coco utilizada na seção 3.2 do Capítulo III via método *fast-GC×GC/TOFMS* previamente otimizados. Porém, variou-se a taxa de aquisição de dados em 30, 50, 100, 200 e 300 Hz.

3.3 Análise dos dados

Para análise dos dados obtidos, usou-se o mesmo software aplicado no **Capítulo III**, seção 3.3, mantendo-se o mesmo critério para identificação dos picos.

4. RESULTADOS

4.1 Análise qualitativa, intensidade e formato dos picos

O tamanho dos arquivos gerados foi o primeiro efeito observado. Como a capacidade de processamento de dados computacionais há 10 anos era significativamente baixa ^[155], o tamanho do arquivo costumava ser um grande problema para o processamento de dados. Por exemplo, um único cromatograma costumava ser maior que 1 GB nas primeiras versões do software ChromaTOF, demandando tempo e espaço para o manuseio destes dados. Em 2005, usando-se a versão 2.2 do mesmo software, o processamento de uma amostra de um único cromatograma GC×GC/TOFMS poderia levar horas. Hoje, com a nova versão do software e computadores mais rápidos, o mesmo cromatograma pode ser processado em poucos minutos, dependendo das configurações de hardware e software do computador utilizado. Os tamanhos dos arquivos também foram reduzidos nas novas versões do software, o que melhorou o processo de tratamento dos dados após a sua aquisição. A **Tabela XVIII** apresenta um resumo da análise qualitativa dos cromatogramas obtidos, variando-se as taxas de aquisição, usando-se o software ChromaTOF 4.51.6.

Tabela XVIII. Resumo da análise qualitativa dos cromatogramas obtidos variando-se as taxas de aquisição.

Taxa de aquisição (Hz)	300	200	100	50	30
Tamanho do arquivo antes do processamento (MB)	243	158	79,3	39,9	24,3
Tamanho do arquivo depois de processado (MB)	253	181	89,9	44,1	28,7
Número de picos detectados*	597	428	484	1038	802
Número de picos detectados > 75% de similaridade espectral	182	141	119	111	77

*Excluindo-se os picos de solvente e sangria de coluna.

Em versões anteriores, o tamanho do arquivo após o processamento de dados apresentava-se muito maior do que a sua versão não processada e por isto este parâmetro foi verificado. Os arquivos antes e após processamento dos dados, com a mesma taxa de aquisição, apresentaram tamanhos semelhantes. Como esperado, o tamanho do arquivo de amostras adquiridas a 30 Hz é 10

vezes menor que a 300 Hz. Considerando a capacidade de processamento e o espaço de armazenamento dos computadores atuais, lidar com arquivos de 250MB não é um problema.

Para garantir que o sinal/ruído não seja integrado e identificado como um composto presente na amostra de bio-óleo, os cromatogramas foram processados usando S/R igual a 3 e 10. Verificou-se que não houve grande diferença nos dados obtidos, usando-se tais valores, ou seja, o total de picos detectados, a qualidade do espectro de massa, a similaridade espectral relativa à biblioteca de espectros de massa, a relação S/R para ambos os processamentos testados não se alteraram. Desta forma, manteve-se um S/R igual a 3 para todas as amostras. Embora um grande número de picos tenha apresentado S/R aceitáveis (maior que 3), os espectros de massa associados a esses compostos apresentaram baixa qualidade quando uma taxa de aquisição menor foi aplicada. Isso pode ser resultado da deconvolução espectral deficiente quando se tem um baixo valor de pontos por pico ^[15,156]. Esse fato pode ser visualizado na **Tabela XVIII**. O número de picos detectados antes do tratamento dos dados é maior em taxas de aquisição menores, porém, o número de picos detectados com similaridade espectral acima de 75% é menor nesta mesma condição. A **Figura 31** ilustra os espectros de massa obtidos para um par de picos coeluídos usando todas as taxas de aquisição estudadas.

Existem duas informações importantes nesta figura: a primeira delas, é a diminuição da qualidade do espectro de massa dos compostos envolvidos na coeluição ao passar de 300 para 30 Hz. Este efeito é mais proeminente para o dimetilfenol pois sua similaridade diminui de 924 (300 Hz) para 832 quando uma taxa de 50 Hz é aplicada. A similaridade para o composto de metil-benzofurano quase não muda, de 863 (300 Hz) para 843 (30 Hz). A outra informação importante é que a deconvolução espectral não foi eficaz a 30 Hz. Na **Figura 31 (E)** pode-se visualizar que o espectro de massa apresentado pelo software é a soma da informação espectral dos dois compostos. Tal efeito também foi observado para outros pares de picos coeluídos ao longo da amostra usando-se 30 Hz como taxa de aquisição. Como consequência, o número de picos identificados com similaridades superiores a 75% em relação à biblioteca de espectro de massas apresentou um perfil linear ao passar de 30 Hz para 300 Hz (**Tabela XVIII**), conforme apresentado na **Figura 32**.

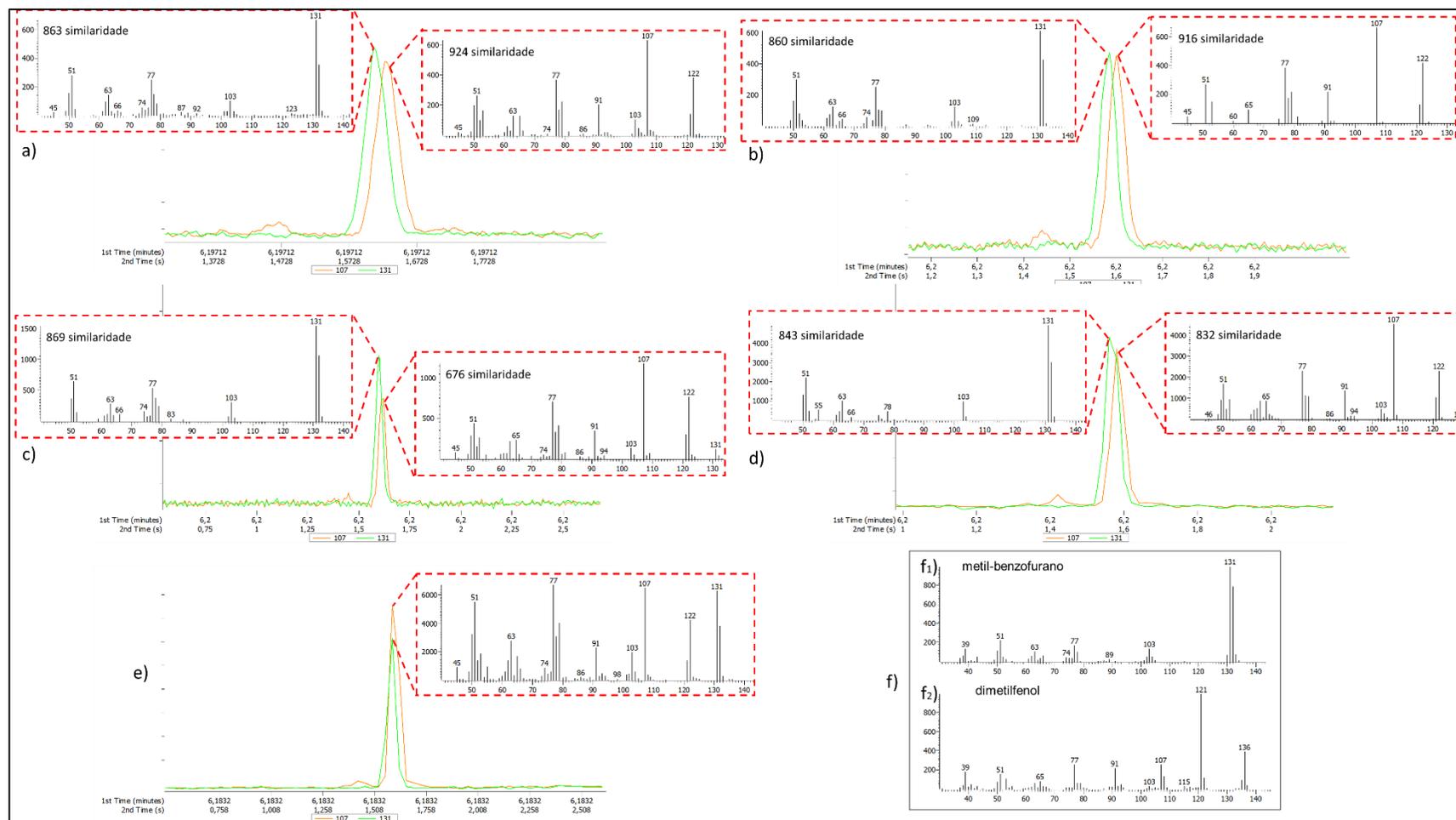


Figura 31: Cromatogramas parciais do bio-óleo de casca de coco mostrando a coeluição entre metil-benzofurano (m/z 107) e dimetilfenol (m/z 131) adquiridos usando a) 300Hz b) 200Hz c) 100Hz d) 50Hz, e) 30Hz e f₁) e f₂) mostram o respectivo perfil de espectro de massas retirado da biblioteca de massas NIST para ambas moléculas.

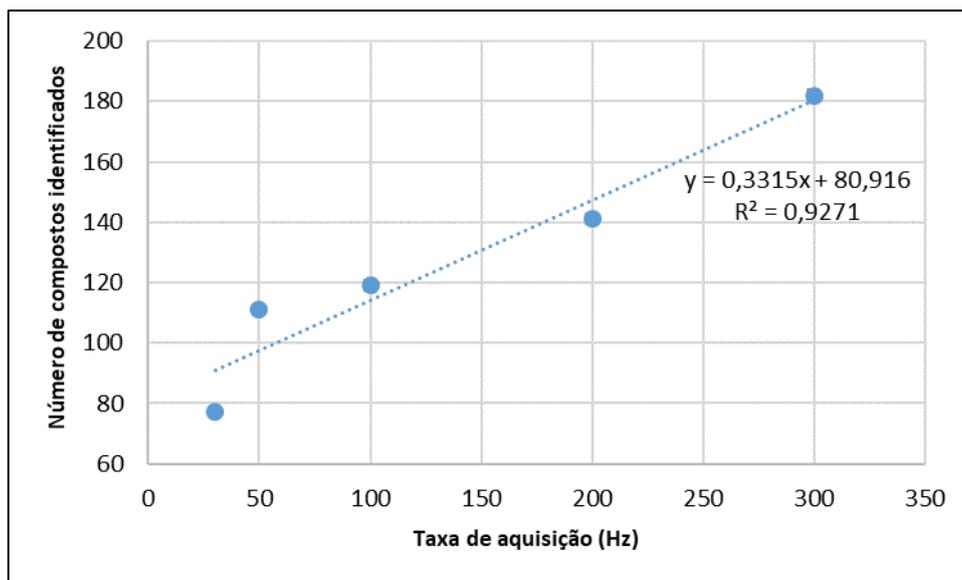


Figura 32: Relação entre o número de compostos tentativamente identificados e taxa de aquisição.

É possível observar uma tendência a uma relação linear entre o número de picos detectados com similaridade maior que 75% e a taxa de aquisição, gerando um coeficiente de determinação $R^2 = 0,9271$. Estes resultados demonstram que o uso de taxas de aquisição mais altas (200 e 300 Hz) são mais indicadas para análise qualitativa do bio-óleo.

Um fator que explica a grande quantidade de picos gerados pelo método de processamento (picos identificados e não identificados) nas taxas de aquisição menores é a intensidade do pico. Os cromatogramas obtidos usando-se diferentes taxas de aquisição, bem como o cromatograma parcial de uma região específica destes cromatogramas, podem ser visualizados na **Figura 33**.

Segundo a **Figura 33** pode-se concluir que taxas de aquisição menores produzem intensidades de sinal cromatográficos mais elevados quando comparadas a taxas de aquisição maiores. Este fato está diretamente relacionado ao número de pontos por pico ^[14].

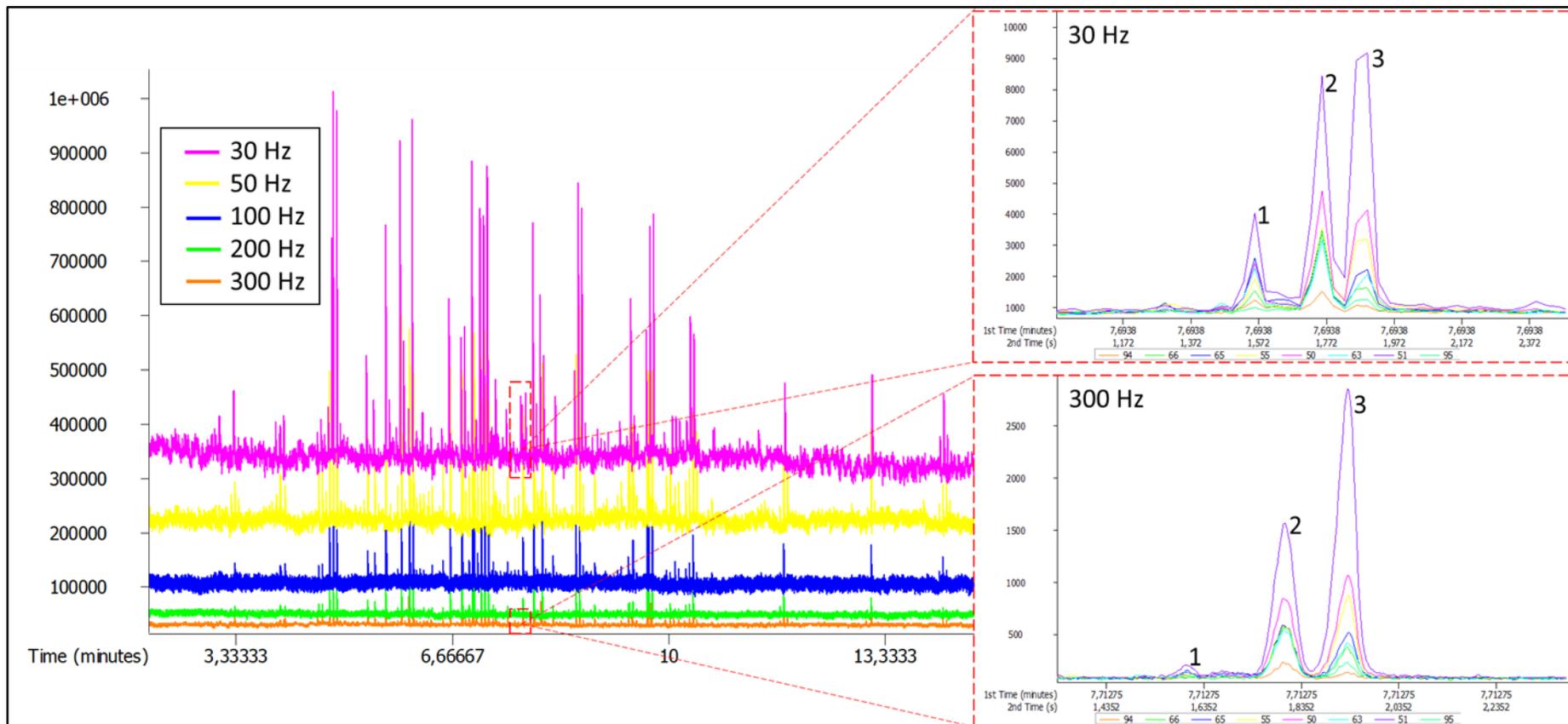


Figura 33: Cromatogramas de bio-óleo de casca de coco obtidos variando-se as taxas de aquisição utilizando um sistema de *fast-GC*×*GC*/TOFMS. Cromatograma parcial de uma região específica. Pico 1: C3-fenol, pico 2: 3-metil-1,2-benzenodiol e pico 3: 3-metóxi-1,2-benzenodiol

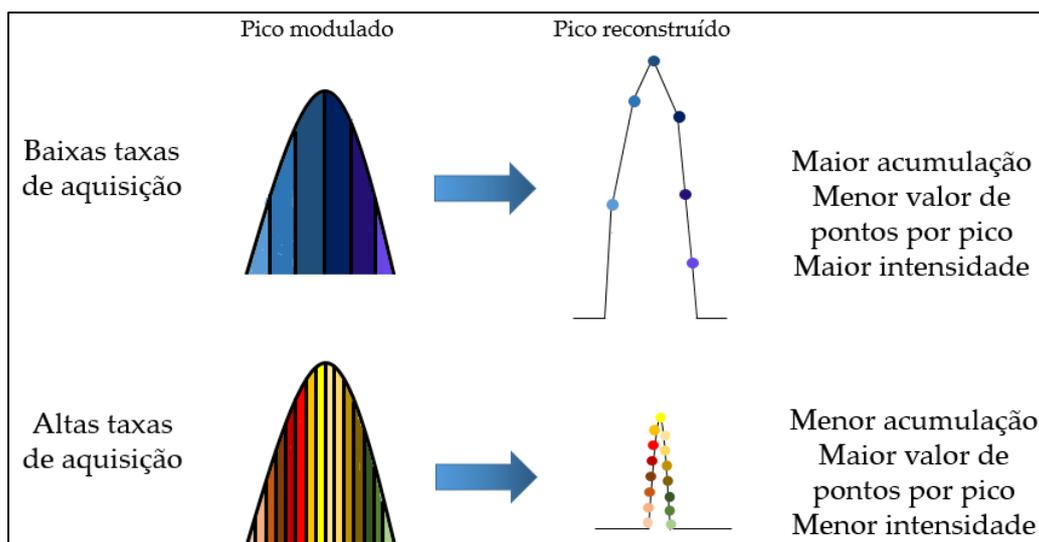


Figura 34: Formação dos picos pelo sistema GCxGC/TOFMS em baixas e altas taxas de aquisição

O detector TOFMS opera com uma taxa de aquisição constante de 5000 Hz e, devido a um transdutor que acumula pelo menos 10 aquisições, a taxa máxima de aquisição de dados com a qual é possível trabalhar com este aparelho é 500 Hz. Desta forma, se decidirmos trabalhar com 30 Hz, o transdutor do detector acumula 167 aquisições relativas ao pico modulado (pico eluído pelo sistema de separação após separação na 2^D) antes de liberá-las para o detector, gerando um ponto do pico (pico reconstruído). Nesse caso, se o TOFMS estiver trabalhando com taxas de aquisição mais baixas, o sinal registrado pelo detector será maior, pois cada ponto por pico é a soma de um número maior de aquisições acumuladas pelo transdutor (**Figura 34**). Em casos de taxas de aquisição mais altas, o número de aquisições acumuladas para produzir um determinado ponto do pico é menor, reduzindo assim, o sinal total registrado pelo detector ^[157,158].

Ao usar baixas taxas de aquisição, o pico assume uma forma pontiaguda, e esta diretamente associado a um baixo valor de pontos por pico coletado durante a reconstrução deste pico ^[157,158]. De maneira geral, utilizando taxas de aquisição de 50 Hz e 30 Hz, foram encontrados valores para pontos por pico entre 5 e 7. Utilizando-se altas taxas de aquisição, o pico reconstruído assume o formato de uma gaussiana, devido ao maior número de pontos coletados por pico. Quando 100, 200 e 300 Hz foram usados como taxa de aquisição, o valor de pontos por pico encontrado ficaram entre 11-12, 16-19 e 15-16, respectivamente. Purcaro e colaboradores ^[112] também concluíram que

aumentando a taxa de aquisição de 25 para 50, usando o detector qMS, o número de pontos por pico também aumentou.

O número de pontos por pico não interfere no espectro de massa obtido para os picos 2 e 3 (**Figura 33**) em todas as condições testadas. Os valores para a similaridade estão entre 953-962 e 931-936 para estes picos. Em contrapartida, os valores de similaridade para o pico 1, utilizando 300, 200, 100 e 50Hz, apresentaram-se inferiores a 75% quando comparados à biblioteca, o que resultou na não identificação do mesmo. Utilizando-se 30 Hz, o pico 1 apresentou um espectro de massa com 869 de similaridade, sendo identificado como C3-fenol (fenol, 2-etil-4-metil). Quando esta taxa de aquisição foi selecionada, a intensidade do sinal deste composto aumentou, pois conforme explicado anteriormente, uma maior quantidade de íons foram detectadas^[14]. Desta forma, ao utilizar baixas taxas de aquisição, foi possível identificar, com maiores valores de similaridade e S/R, alguns compostos em menor quantidade no bio-óleo. Ao passo que taxas de aquisição mais altas conferem maior eficiência de deconvolução espectral (**Figuras 31 e 33**) e melhor formato de pico (mais próximo a uma gaussiana). A avaliação do comprometimento entre a eficiência de deconvolução espectral e a relação S/R para compostos específicos em uma amostra é uma tarefa importante e tem sido negligenciada em muitos procedimentos de desenvolvimento de métodos analíticos apresentados na literatura, especialmente no que se refere à análise de traços em matrizes complexas.

Para a maioria dos picos identificados, a sua relação S/R aumenta com o aumento da taxa de aquisição (veja a **Figura 33**). Esse incremento se deve principalmente à redução do ruído quando se altera a taxa de aquisição de 30 para 300 Hz (**Figura 35**), pois as intensidades dos picos encontrados em altas taxas de aquisição são menores.

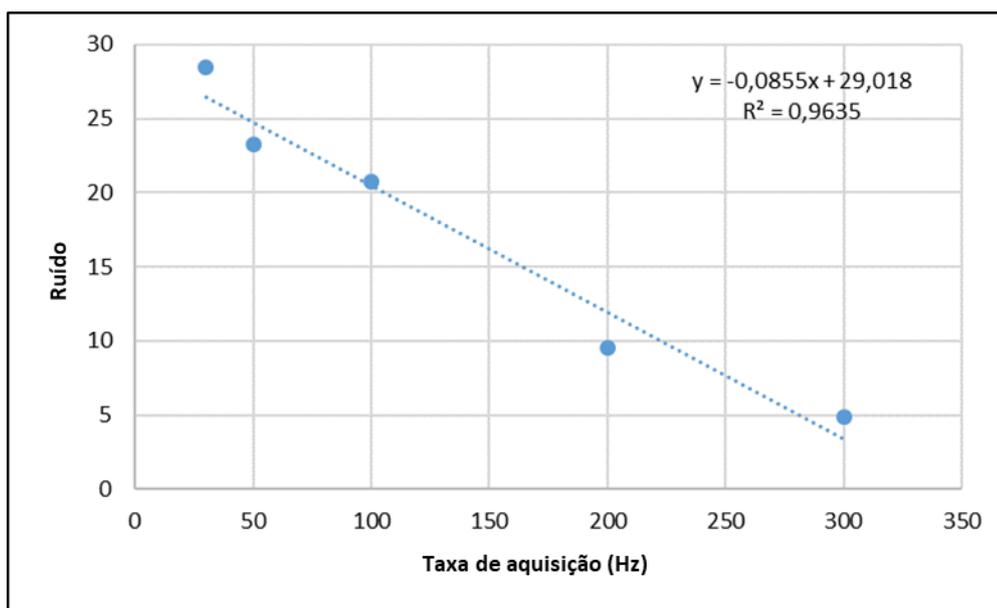


Figura 35: Relação entre o ruído e taxa de aquisição

Apesar dos valores mais elevados de sinal encontrados em taxas de aquisição menores, o valor do ruído associado a estas taxas também é maior, comprometendo a identificação de certos compostos. O elevado valor para o ruído presente em taxas de aquisição mais baixas deve-se à etapa de acumulação durante a reconstrução do pico. Cada ponto é a soma de um certo número de íons; em aquisições mais baixas, um número maior de íons são coletados para construir um ponto do pico, gerando valores de ruído com intensidades mais altas [157,158]

Na **Figura 36** é possível ver os efeitos da taxa de aquisição no gráfico 3D. Com a diminuição das taxas de aquisição, o formato dos picos apresenta uma mudança significativa. Nos gráficos 3D obtidos usando 300 Hz e 200 Hz, é possível diferenciar o formato do pico de cada “blob” (visualização 3D do pico cromatográfico), devido principalmente à melhor reconstrução do pico. Por outro lado, usando 30 Hz, os formatos de cada “blob” apresentaram-se comprometidos. Os picos 2 e 3 foram separados em dois picos (baixa reconstrução do pico). Outro efeito observado foi a perda da resolução para os picos 8 e 9 quando a taxa de aquisição de 30 Hz foi utilizada.

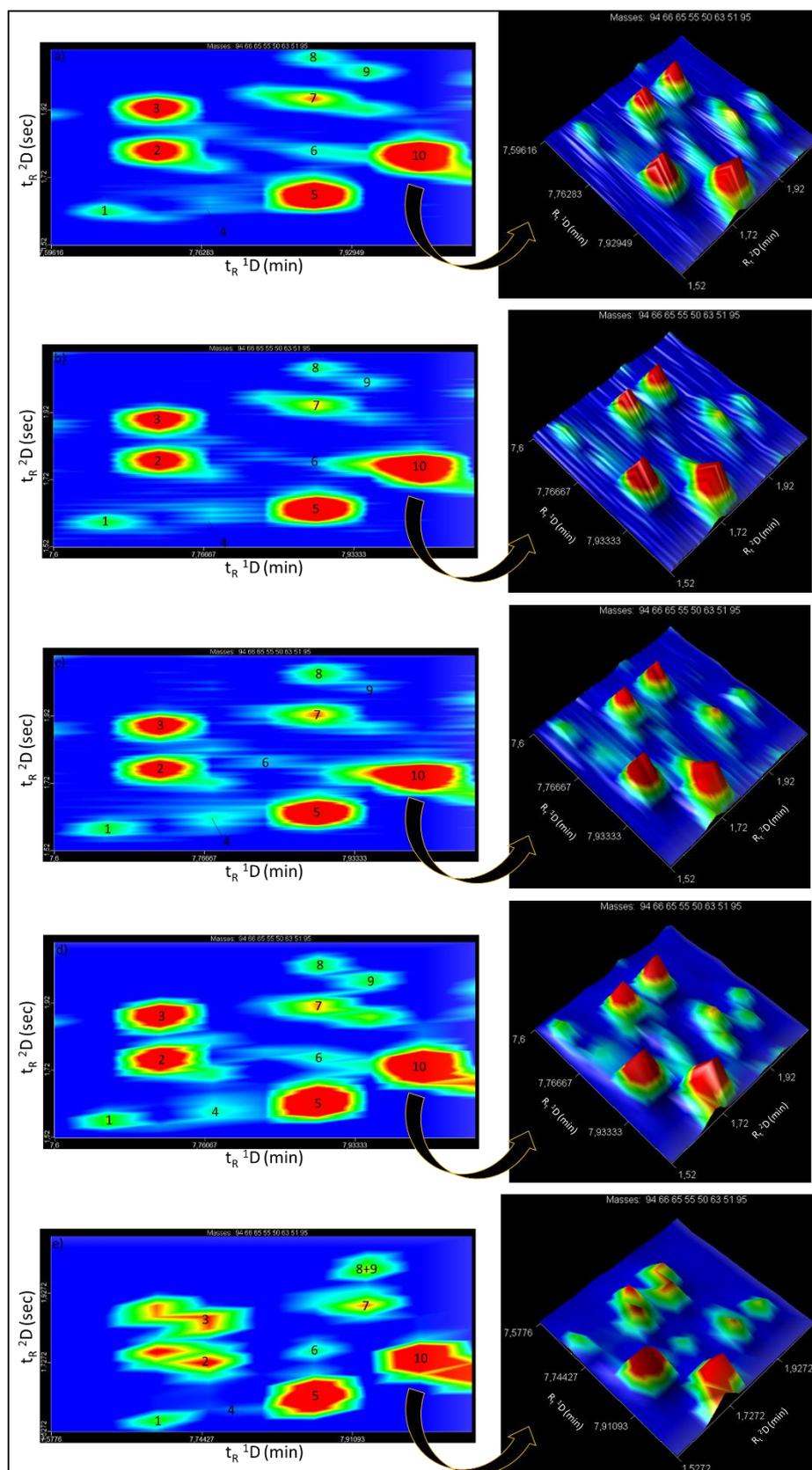


Figura 36: Cromatogramas parciais 2D e 3D obtidos usando a) 300 Hz, b) 200 Hz c) 100 Hz, d) 50 Hz e e) 30 Hz via análise GCxGC/TOFMS.

Pico 1: desconhecido; pico 2: metil-benzenodiol; pico 3: metóxi benzenodiol; pico 4: dimetil-indeno; pico 5: metóxi-etil-fenol; pico 6-dihidróxiacetofenona; pico 7: benzenodiol; picos 8 e 9: isômeros da dihidro-indenona; pico 10: metil-benzenodiol.

4.2 Análise qualitativa dos compostos representativos da amostra de bio-óleo

Para melhor entender a correlação entre a qualidade de pico usando-se diferentes taxas de aquisição, foram construídos as **Tabelas XIX e XX**. Para a construção destas tabelas, vários picos foram selecionados com a finalidade de avaliar os seguintes parâmetros: largura à meia altura ($w_{0,5}$) e capacidade de pico, ponto por pico (DPPP, do inglês, *data point per peak*), resolução, S/R e similaridade. Para o cálculo da resolução, foram selecionados 4 pares de picos. Três compostos foram escolhidos para representar picos com alta, média e baixa intensidade. Outros três compostos, para verificar possíveis alterações durante a análise, tais picos estão localizados próximo ao início, meio e fim do cromatograma. E finalmente foram escolhidos sete picos com baixa intensidade ao longo do cromatograma para comparar a capacidade de identificação de cada taxa de aquisição estudada. Os picos contidos nos três últimos conjuntos também foram classificados como picos isolados, ou seja, não existe nenhum outro composto próximo a eles.

Os resultados de $w_{0,5}$ e S/R obtidos através da análise dos dados das **Tabelas XIX e XX** estão resumidos na Figura 37.

Tabela XIX: Análise qualitativa para os compostos com alta (H), média (M) e baixa (L) quantidades no bio-óleo de casca de coco usando 30 e 50 Hz via *fast-GC x GC/TOFMS*.

Composto	$1R_t/2R_t$ (min/seg)	Informação sobre o pico	30Hz					50Hz				
			DPPP	$W_{0,5}$ (mseg)	S/R	Similar.	Resolução	DPPP	$W_{0,5}$ (mseg)	S/R	Similar.	Resolução
C3-fenol	(7,5/1,6)	M e L/ coeluído	8	47	487,08	943	0,83	11	39	745,11	940	1,46
dimetóxitolueno	(7,5/1,7)		7	45	55,565	939		8	41	100,67	936	
C2-metóxi-fenol	(7,9/1,6)	H and L/ coeluído	6	55	3065	961	1,5	10	55	2584,4	959	1,89
dihidróxiacetofenona	(7,9/1,8)		3	45	103,35	881		4	43	66,85	844	
C1 ciclopentanodiona	(5,3/1,8)	M and L/ coeluído	7	78	1058,1	869	0,89	10	70	1149,9	956	0,81
2-ciclohexeno-1,4-diona	(5,3/1,9)		5	54	28,343	743		6	47	60,016	863	
C1-benzenodiol	(7,8/1,7)	H/coeluído	6	51	714,84	958	1,5	7	49	1418,5	953	1,46
metóxi-benzenodiol	(7,8/1,7)		7	53	592,46	931		6	48	1565,1	935	
hidrocarboneto saturado	(11,2/1,1)	L/isolado	6	38	109,58	966	-	10	36	139,79	970	-
2-furanometanol	(3,3/1,6)	M/isolado	7	51	677,03	944	-	13	48	542,47	960	-
fenol	(4,7/1,6)	H/isolado	18	49	587,09	946	-	22	48	3642,5	949	-
2-ciclopenten-1-ona	(3,0/1,8)	L/isolado	8	61	598,93	918	-	11	68	328,9	932	-
2(5H)-furanona, 5-metil	(4,3/2,0)	L/isolado	6	58	413,15	924	-	8	56	510,89	918	-
2-ciclopenten-1-ona, 2,3-dimetil	(5,0/1,6)	L/isolado	6	52	145,38	916	-	8	52	368,19	874	-
maltol	(6,2/1,9)	L/isolado	7	59	268,79	924	-	9	54	449,42	934	-
ácido <i>n</i> -decanoico	(8,6/1,3)	L/isolado	8	65	308,67	914	-	10	47	671,58	922	-
4-metóxi-metil benzoato de metila	(8,8/1,8)	L/isolado	6	52	174,8	911	-	8	46	122,30	778	-
undecanoato de metila	(11,4/1,3)	L/ isolado	5	49	231,75	956	-	7	34	249,55	952	-
dodecanoato de metila	(12,8/1,3)	L/isolado	6	51	194,03	960	-	11	34	173,35	957	-

Tabela XX: Análise qualitativa para os compostos com alta (H), média (M) e baixa (L) quantidades no bio-óleo de casca de coco usando 100, 200 e 300 Hz via *fast-GC x GC/TOFMS*.

Composto	$1R_i/2R_t$ (min/sec)	Informação sobre o pico	100Hz					200Hz					300Hz				
			DPPP	$W_{0,5}$ (mseg)	S/R	Similar.	Resolução	DPPP	$W_{0,5}$ (mseg)	S/R	Similar.	Resolução	DPPP	$W_{0,5}$ (mseg)	S/R	Similar.	Resolução
C3-fenol	(7,5/1,6)	M e L/ coeluído	13	40	272,29	943	1,48	30	39	252,2	945	2,3	47	36	452,12	923	1,63
dimetoxitolueno	(7,5/1,7)		15	42	33,628	917		26	39	34,418	933		40	38	58,909	913	
C2-metóxi-fenol	(7,9/1,6)	H and L/ coeluído	19	46	1274,9	961	2,19	37	47	1154,3	959	2,14	59	49	1863,9	960	1,76
dihidróxiacetofenona	(7,9/1,8)		10	41	68,897	879		21	41	49,836	857		34	37	43,555	890	
C1 ciclopentanodiona	(5,3/1,8)	M and L/ coeluído	16	57	445,17	954	1,17	37	62	433,52	952	1,02	62	58	654,1	957	1,05
2-ciclohexeno-1,4-diona	(5,3/1,9)		11	43	84,161	845		22	47	72,881	877		34	43	125,71	850	
C1-benzenodiol	(7,8/1,7)	H/coeluído	11	44	529,03	959	1,92	21	48	478,4	962	1,56	30	47	826,54	953	1,73
metóxi-benzenodiol	(7,8/1,7)		16	42	623,03	936		27	42	581,16	935		49	41	1037	936	
hidrocarboneto saturado	(11,2/1,1)	L/isolado	13	28	63,017	950	-	24	28	67,438	968	-	40	26	88,752	969	-
2-furanometanol	(3,3/1,6)	M/isolado	22	45	266,65	939	-	36	47	244,63	965	-	63	46	394,12	937	-
fenol	(4,7/1,6)	H/isolado	33	55	2383,9	955	-	68	53	1934,3	856	-	102	46	2791,3	944	-
2-ciclopenten-1-ona	(3,0/1,8)	L/isolado	22	58	163,84	923	-	47	75	113,68	907	-	88	66	42,96	940	-
2(5H)-furanona, 5-metil	(4,3/2,0)	L/isolado	14	53	169,35	918	-	24	53	207,59	895	-	43	51	321,92	910	-
2-ciclopenten-1-ona, 2,3-dimetil	(5,0/1,6)	L/isolado	15	50	122,82	858	-	32	50	125,55	826	-	44	50	214,21	883	-
maltol	(6,2/1,9)	L/isolado	18	52	156,41	929	-	37	51	158,40	935	-	57	48	273,35	931	-
ácido <i>n</i> -decanoico	(8,6/1,3)	L/isolado	21	46	205,75	913	-	34	41	220,57	913	-	54	37	444,17	926	-
4-metóxi-metil benzoato de metila	(8,8/1,8)	L/isolado	15	40	38,968	716	-	26	38	49,43	770	-	41	42	98,163	815	-
undecanoato de metila	(11,4/1,3)	L/ isolado	12	33	83,45	958	-	36	31	92,74	956	-	48	30	182,52	955	-
dodecanoato de metila	(12,8/1,3)	L/isolado	19	34	120,95	956	-	35	31	126,77	959	-	44	30	207,29	950	-

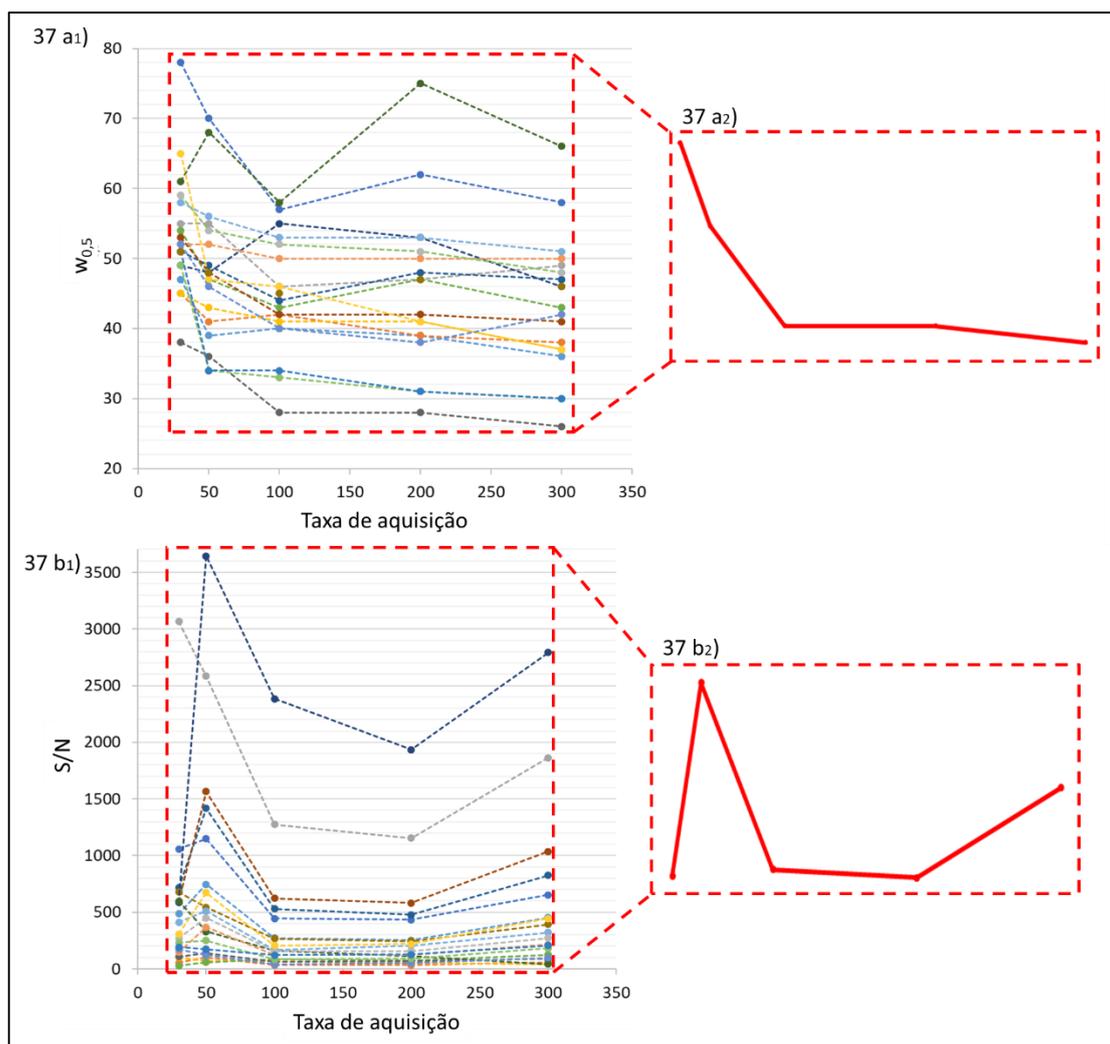


Figura 37: Relação entre a₁) $w_{0,5}$ e b₁) S/R com a taxa de aquisição para os compostos presentes nas **Tabelas XIX** e **XX**. Figuras a₂ e b₂ mostram o perfil geral encontrado em cada gráfico.

A dependência linear entre o valor para DPPP (pontos por pico) e a taxa de aquisição apresentou um perfil linear que cresce com o aumento da taxa de aquisição. Os valores de R^2 encontrados para compostos presentes nas **Tabelas XIX** e **XX** ficaram entre 0,9755 - 0,9981. [15,112,156]. Para realizar análises qualitativas, segundo Mastovska et. al [14], os picos reconstruídos devem apresentar pelo menos 5 pontos por pico [14,121]. Todos os compostos analisados nas **Tabelas XIX** e **XX** apresentaram valores acima de cinco, com exceção de um único composto (di-hidroxiacetofenona). Este composto está presente em baixas concentrações na amostra de bio-óleo e, desta forma, para obtermos uma boa reconstrução deste pico é necessário trabalhar com taxas de aquisição

maiores para melhorar seus parâmetros qualitativos. Somente com o uso de 100Hz foi possível obter mais de 5 DPPP para este composto.

Para análises quantitativas, é necessário valores de DPPP iguais ou superiores a 10 [14,121]. Analisando os resultados apresentados nas **Tabelas XIX e XX**, conclui-se que para quantificar corretamente todos os compostos listados nessas tabelas, precisamos usar taxas de aquisição maiores que 100 Hz. Utilizando-se 50 Hz como taxa de aquisição, compostos com menores intensidades não atingiram 10 DPPP. Quando 30 Hz foi utilizado com a taxa de aquisição, nenhum composto pode ser quantificado, com exceção do fenol, pois este composto apresenta-se em grande quantidade no bio-óleo.

O comportamento da largura à meia altura ($w_{0,5}$) versus a taxa de aquisição pode ser visto na **Figura 37a2**). Em 30 e 50 Hz este valor é elevado, enquanto em taxas de aquisição mais altas (100, 200 e 300 Hz) ele estabiliza em valores menores. A largura de pico esta diretamente relacionada com um outro importante parâmetro cromatográfico: a capacidade de pico. A capacidade de pico (n) pode ser definida como a quantidade de picos que podem ser separados com sucesso em um dado espaço cromatográfico, usando um determinado conjunto de colunas [159]. Este parâmetro pode ser calculado pela **Equação 10** [159]

$$n = \frac{({}^1t_R - {}^1T_m) \times PM}{({}^1w \cdot {}^2w)} \quad \text{Equação 10}$$

Onde: 1t_R e 1t_m correspondem ao tempo total da corrida e ao tempo morto relativos a primeira coluna, respectivamente. PM é o período de modulação utilizado e 1w e 2w correspondem às larguras da base do pico na primeira e segunda dimensões, respectivamente. Como pode ser observado na **Equação 10**, a capacidade de pico é inversamente proporcional à largura do pico e desta forma, espera-se valores elevados para tal parâmetro ao utilizar altas taxas de aquisição. Os valores de capacidade de pico quando empregadas nas taxas de 30 e 50 Hz foram de 38.910 e 73.900, respectivamente. Para altas taxas de aquisição foram encontrados valores de 125.500, 129.800 e 142.800 quando foram empregados 100, 200 e 300 Hz, respectivamente. A capacidade de picos da análise utilizando-se 300 Hz apresentou um valor 3,5 vezes maior do que

quando do uso de 30 Hz. Desta forma, para uma melhor caracterização da amostra de bio-óleo é indicado trabalhar em taxas de aquisição superiores a 100Hz, pois a partir desta taxa não há um elevado incremento da capacidade de pico.

Na grande maioria dos casos, os valores para os S/R listados nas **Tabelas XIX e XX** apresentaram-se superiores ao mínimo adotado como limite de S/R capaz de gerar um pico com bom espectro de massas. Em baixas taxas de aquisição, este valor foi de 145 e 106, para 30 e 50 Hz, respectivamente. Em taxas de aquisição mais elevadas, esse valor é 40, 28 e 22, quando foram utilizados 100, 200 e 300 Hz, respectivamente. Compostos que possuem valores de S/R inferiores aos supracitados foram classificados como não identificados. O parâmetro S/R foi avaliado em relação à massa única (do inglês, *unique mass*) de cada composto. Massa única corresponde ao sinal originado pelo fragmento mais puro do composto registrado pelo detector após o processo de deconvolução espectral.

Quando 30 e 50 Hz foram utilizados, encontrou-se três compostos com valor de S/R inferior aqueles adotados como limite de S/R capaz de gerar um bom espectro de massas, (dimetoxitolueno, diidroxiacetofenona e 2-ciclohexeno-1,4-diona). Estes compostos possuem baixas intensidades, e aliados à uma má reconstrução de pico, tais compostos não foram considerados identificados.

Para compostos com intensidades altas e médias, a similaridade não variou significativamente com o aumento da taxa de aquisição. Este valor, para alguns compostos de baixa intensidade, apresentou grandes diferenças. Para o composto 2-ciclohexeno-diona-1,4 por exemplo, as similaridades observadas iniciaram em 716 para a taxa de 50Hz e o melhor resultado foi encontrado em 200 Hz (877). Como mencionado anteriormente, este composto apenas foi identificado utilizando-se 200 e 300 Hz, mostrando que a taxa de aquisição também pode interferir na identificação de alguns compostos presentes no bio-óleo.

O cálculo da resolução foi calculado usando a **Equação 11** ^[158].

$$Res = 1,18 \frac{({}^2t_{R1} - {}^2t_{R2})}{({}^1W_{(0,5)1} \cdot {}^2W_{(0,5)2})} \quad \text{Equação 11}$$

Onde: ${}^2t_{R1}$ e ${}^2t_{R2}$ correspondem ao tempo ao tempo de retenção dos compostos 1 e 2 na segunda dimensão e ${}^1w_{(0,5)1}$ e ${}^2w_{(0,5)2}$ correspondem às larguras à meia altura dos picos 1 e 2, respectivamente.

Os valores encontrados para a resolução de dois picos adjacentes em taxas de aquisição mais baixas (30 e 50 Hz) são inferiores àqueles encontrados em taxas maiores (100, 200 e 300 Hz). Ao utilizar 30 e 50Hz, foi encontrado apenas um caso com resolução superior a 1,5, indicando que picos de resolução ruim são mais facilmente encontrados em taxas de aquisição menores [14,112]. Os melhores resultados para a resolução foram obtidos quando taxas de aquisição de 100 Hz e 200 Hz foram utilizadas. A análise do bio-óleo utilizando-se 300 Hz apresentou valores inferiores e/ou similares aos encontrados em 100 e 200 Hz.

5. CONCLUSÕES DESTE CAPÍTULO

Os bio-óleos são classificados como matrizes complexas e, para realizar uma análise qualitativa e/ou quantitativa adequada pelo sistema GCxGC/TOFMS, é de suma importância fixar a taxa de aquisição, pois é um parâmetro que deve ser avaliado durante o desenvolvimento do método analítico. Desta forma, este trabalho foi pioneiro no estudo deste parâmetro para análise de bio-óleo via *fast*-GCxGC/TOFMS, visto que não existem muitos relatos na literatura que abordam este tema.

O aumento da taxa de aquisição proporcionou a identificação de um maior número de compostos presentes no bio-óleo. Este fato está diretamente relacionado à melhoria dos parâmetros cromatográficos usando taxas de aquisição maiores. Desta forma, para realizar as análises de bio-óleo adequadamente, é importante trabalhar com taxas de aquisição acima de 200 Hz com a finalidade de evitar a perda da qualidade dos cromatogramas gerados.

Considerações Finais

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS DO TRABALHO

Neste trabalho realizou-se a otimização do processo de pirólise para a geração de bio-óleo e biochar da fibra da casca de coco verde. Primeiramente a composição do bio-óleo foi determinada a partir dos dados de GC×GC/qMS para após realizar, pela primeira vez neste tipo de amostra, uma análise semi-quantitativa usando-se fator de resposta. Através desta análise semi-quantitativa, foi possível realizar uma estimativa da análise econômica para aproveitamento dos compostos presentes no bio-óleo. O bio-óleo apresentou elevada quantidade de compostos fenólicos com alto valor agregado, como por exemplo o eugenol e o fenol.

Na sequência, o biochar também foi caracterizado e, a partir de suas propriedades, foi estudada a possibilidade de seu uso como catalisador na produção de um bio-óleo com melhores características. Foram preparados catalisadores por acidificação (BCH) e por ativação e acidificação (ABC e ABCH). Estes catalisadores foram usados na pirólise da mesma biomassa (fibra de coco), comparando-se os bio-óleos produzidos nos dois procedimentos (com e sem catalisador).

A estimativa do potencial econômico aplicada aos bio-óleos obtidos a partir das pirólises catalíticas foi uma abordagem inovadora e possibilitou encontrar a melhor condição de pirólise catalítica (5% do biochar). Nesta condição o valor agregado do bio-óleo produzido aumentou 75% quando comparado com o processo não catalítico. Estes dados corroboram com o desenvolvimento de uma biorrefinaria baseada no aproveitamento dos resíduos da agroindústria, em especial as cascas de coco verde, gerando produtos úteis tanto para indústrias que produzem o bio-óleo quanto para indústrias de refino.

Com relação à análise cromatográfica, este trabalho trouxe a primeira aplicação de um método de *fast*-GC×GC, combinado com espectrômetro de massa de tempo de voo (TOFMS) em amostras de bio-óleo. Tal método apresentou aumento no sinal cromatográfico e redução do ruído. Além disso, manteve todas as informações cromatográficas obtidas por GC×GC convencional, reduzindo-se drasticamente o tempo total de análise.

O método de *fast-GC×GC* previamente otimizado foi usado para avaliar como a taxa de aquisição de dados, usando-se um detector do tipo TOFMS, pode modificar os parâmetros qualitativos dos cromatogramas. Este estudo apontou que, para realizar uma análise de bio-óleo adequadamente sob condições de *fast-GC×GC/TOFMS*, é importante usar taxas de aquisição mais altas (acima de 200 Hz), pois nestas condições foi encontrada uma melhoria na reconstrução do pico, levando a uma melhor caracterização da amostra.

Referências

7. Referências Bibliográficas

- [1] L. J. R. Nunes, J. C. O. Matias, J. P. S. Catalão, *Appl. Energy* **2014**, *127*, 135–140.
- [2] IBGE, “Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística,” can be found under http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_2012_02.pdf, **n.d.**
- [3] L. A. FERREIRA, J. M. S.; WARMICK, D. R. N.; SIQUEIRA, A *Cultura Do Coco No Brasil*, Embrapa, Brasília, **1998**.
- [4] E. X. de Carvalho, C. J. da Anunciação Filho, W. M. Aragão, R. dos S. Musser, L. G. B. Ferraz, O. V. dos Reis, G. Q. Bastos, F. J. de Oliveira, *Bragantia* **2008**, *67*, 91–100.
- [5] C. R. Martins, L. A. De Jesus Junior, *Doc. Embrapa* **2011**, *164*, 32.
- [6] O. A. Carrijo, R. S. de Liz, N. Makishima, *Hortic. Bras.* **2002**, *20*, 533–535.
- [7] D. Mohan, C. U. Pittman, P. H. Steele, *Energy and Fuels* **2006**, *20*, 848–889.
- [8] Z. Hu, Y. Zheng, F. Yan, B. Xiao, S. Liu, *Energy* **2013**, *52*, 119–125.
- [9] Z. Liu, J. B. Phillips, *J. Chromatogr. Sci.* **1991**, *29*, 227–231.
- [10] E. Lazzari, T. Schena, C. T. Primaz, G. P. da Silva Maciel, M. E. Machado, C. A. L. Cardoso, R. A. Jacques, E. B. Caramão, *Ind. Crops Prod.* **2016**, *83*, 529–536.
- [11] J. A. S. Barros, M. C. Krause, E. Lazzari, T. R. Bjerck, A. L. do Amaral, E. B. Caramão, L. C. Krause, *Microchem. J.* **2018**, *137*, 30–36.
- [12] M. S. A. Moraes, M. V. Migliorini, F. C. Damasceno, F. Georges, S. Almeida, C. A. Zini, R. A. Jacques, E. B. Caramão, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2012**, *98*, 51–64.
- [13] B. Giocastro, M. Piparo, P. Q. Tranchida, L. Mondello, *J. Sep. Sci.* **2018**, *41*, 1112–1117.
- [14] K. Mastovska, S. J. Lehotay, *J. Chromatogr. A* **2003**, *1000*, 153–180.
- [15] M. Adahchour, M. Brandt, H. U. Baier, R. J. J. Vreuls, A. M. Batenburg, U. A. T. Brinkman, *J. Chromatogr. A* **2005**, *1067*, 245–254.
- [16] D. Skoog, D. West, J. Holler, S. Crouch, *Fundamentos de Química Analítica*, Cengage Learning, São Paulo, **2014**.
- [17] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, LTC, Rio de Janeiro, **2007**.
- [18] E. McCafferty, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 1630–1637.
- [19] L. A. Siqueira, W. M. Aragão, E. A. Tupinambá, *Introdução Do Coqueiro No Brasil. Importância Histórica e Agrônômica*, Aracaju, **2002**.
- [20] A. C. Benassi, C. Ruggiero, A. B. G. Martins, J. A. A. da Silva, *Rev. Bras. Frutic.* **2007**, *29*, 302–307.

- [21] Embrapa, “Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária,” can be found under <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Coco/ACulturadoCoqueiro/cultivares.htm>, **2019**.
- [22] M. G. Ferri, N. L. Menezes, W. R. Monteiro, *Glossário Ilustrado de Botânica*, Nobel, São Paulo, **1981**.
- [23] J. V. Sobrinho, *Dicionário de Termos Técnicos de Botânica*, Escola De Agricultura São Bento, Recife, **1945**.
- [24] T. M. Almeida, Caracterização Química de Bio-Óleo Obtido Da Pirólise Rápida Da Fibra de Coco Verde, UNIT, **2013**.
- [25] W. M. Aragão, E. Mércia, D. O. Cruz, S. Helvécio, *Agrotrópica* **2001**, *13*, 49–58.
- [26] A. Kanojia, S. K. Jain, *Constr. Build. Mater.* **2017**, *140*, 150–156.
- [27] T. Rout, D. Pradhan, R. K. Singh, N. Kumari, *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 3696–3.
- [28] G. S. P. de Toledo, D. P. Eggers, L. P. da Silva, P. S. Pacheco, A. C. K. Klinger, J. R. Capitânio, T. Schmidt, J. Ortiz, *Ciência Rural* **2012**, *42*, 1896–1900.
- [29] C. F. S. Gomes, A. C. C. Maia, *Production* **2013**, *23*, 488–499.
- [30] R. Chandra, H. Takeuchi, T. Hasegawa, *Appl. Energy* **2012**, *94*, 129–140.
- [31] X. Chen, Y. L. Zhang, Y. Gu, Z. Liu, Z. Shen, H. Chu, X. Zhou, *Appl. Energy* **2014**, *122*, 34–41.
- [32] C. Gai, Y. Dong, T. Zhang, *Energy* **2014**, *71*, 638–644.
- [33] S. C. Peterson, M. A. Jackson, *Ind. Crops Prod.* **2014**, *53*, 228–235.
- [34] T. Uysal, G. Duman, Y. Onal, I. Yasa, J. Yanik, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2014**, *108*, 47–55.
- [35] S. Arvelakis, H. Gehrman, M. Beckmann, E. G. Koukios, *Biomass and Bioenergy* **2005**, *28*, 331–338.
- [36] D. G. De Quadros, A. de P. M. Oliver, U. Regis, R. Valladares, P. H. F. De Souza, E. de J. Ferreira, *Rev. Bras. Eng. Agrícola e Ambient.* **2010**, *14*, 326–332.
- [37] J. A. Galbiatti, A. D. Caramelo, D. A. Chiconato, J. R. Araújo, E. A. B. Girardi, *Eng. Agrícola* **2011**, *31*, 795–802.
- [38] N. Gil-Lalaguna, J. L. Sánchez, M. B. Murillo, V. Ruiz, G. Gea, *Fuel* **2014**, *129*, 147–155.
- [39] X. D. Song, X. Y. Xue, D. Z. Chen, P. J. He, X. H. Dai, *Chemosphere* **2014**, *109*, 213–220.
- [40] Bridgwater. A V, *Chem. Eng. J.* **2003**, *91*, 87–102.
- [41] R. E. Guedes, A. S. Luna, A. R. Torres, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2018**, *129*, 134–149.
- [42] P. K. Kanaujia, Y. K. Sharma, M. O. Garg, D. Tripathi, R. Singh, *J. Anal. Appl.*

- Pyrolysis* **2014**, *105*, 55–74.
- [43] Y. Habibi, L. A. Lucia, O. J. Rojas, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3479–3500.
- [44] A. M. Das, A. A. Ali, M. P. Hazarika, *Carbohydr. Polym.* **2014**, *112*, 342–349.
- [45] P. K. Kanaujia, D. V. Naik, D. Tripathi, R. Singh, M. K. Poddar, L. N. Siva Kumar Konathala, Y. K. Sharma, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2016**, *118*, 202–224.
- [46] F. X. Collard, J. Blin, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *38*, 594–608.
- [47] S. Wang, G. Dai, H. Yang, Z. Luo, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2017**, *62*, 33–86.
- [48] X. Li, H. Zhang, J. Li, L. Su, J. Zuo, S. Komarneni, Y. Wang, *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, *455*, 114–121.
- [49] S. N. Sun, X. F. Cao, H. Y. Li, F. Xu, R. C. Sun, *Int. J. Biol. Macromol.* **2014**, *69*, 158–164.
- [50] S. Biswas, D. K. Sharma, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2013**, *101*, 17–27.
- [51] N. Mahinpey, P. Murugan, T. Mani, R. Raina, *Energy and Fuels* **2009**, *23*, 2736–2742.
- [52] M. I. Jahirul, M. G. Rasul, A. A. Chowdhury, N. Ashwath, *Energies* **2012**, *5*, 4952–5001.
- [53] M. Stals, E. Thijssen, J. Vangronsveld, R. Carleer, S. Schreurs, J. Yperman, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2010**, *87*, 1–7.
- [54] F. X. Collard, J. Blin, A. Bensakhria, J. Valette, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2012**, *95*, 213–226.
- [55] S. Wang, X. Guo, K. Wang, Z. Luo, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2011**, *91*, 183–189.
- [56] E. B. Hassan, I. Elsayed, A. Eseyin, *Fuel* **2016**, *174*, 317–324.
- [57] A. Demirbas, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2004**, *72*, 243–248.
- [58] Q. Lu, X. C. Yang, C. Q. Dong, Z. F. Zhang, X. M. Zhang, X. F. Zhu, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2011**, *92*, 430–438.
- [59] E. Lazzari, T. Schena, M. C. A. Marcelo, C. T. Primaz, A. N. Silva, M. F. Ferrão, T. Bjerck, E. B. Caramão, *Ind. Crops Prod.* **2018**, *111*, 856–864.
- [60] T. Qu, W. Guo, L. Shen, J. Xiao, K. Zhao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 10424–10433.
- [61] E. Butler, G. Devlin, D. Meier, K. McDonnell, *Bioresour. Technol.* **2013**, *131*, 202–209.
- [62] T. L. Liu, J. P. Cao, X. Y. Zhao, J. X. Wang, X. Y. Ren, X. Fan, Y. P. Zhao, X. Y. Wei, *Fuel Process. Technol.* **2017**, *160*, 19–26.
- [63] M. E. Boucher, A. Chaala, H. Pakdel, C. Roy, *Biomass and Bioenergy* **2000**, *19*, 351–361.

- [64] E. P. Önal, B. B. Uzun, A. E. Pütün, *Fuel Process. Technol.* **2011**, *92*, 879–885.
- [65] S. Czernik, A. V. Bridgwater, *Energy Fuels* **2004**, *18*, 590–598.
- [66] H. Abou-Yousef, E. B. Hassan, *Fuel* **2014**, *137*, 115–121.
- [67] C. B. Rasrendra, B. Girisuta, H. H. Van de Bovenkamp, J. G. M. Winkelman, E. J. Leijenhorst, R. H. Venderbosch, M. Windt, D. Meier, H. J. Heeres, *Chem. Eng. J.* **2011**, *176–177*, 244–252.
- [68] Z. Zhu, L. Rosendahl, S. S. Toor, D. Yu, G. Chen, *Appl. Energy* **2015**, *137*, 183–192.
- [69] V. Dhyani, T. Bhaskar, *Renew. Energy* **2018**, *129*, 695–716.
- [70] A. M. de M. Araújo, R. de O. Lima, A. D. Gondim, J. Diniz, L. Di Souza, A. S. de Araujo, *Renew. Energy* **2017**, *101*, 900–906.
- [71] M. Zhang, F. L. P. Resende, A. Moutsoglou, *Fuel* **2014**, *116*, 358–369.
- [72] M. C. Samolada, W. Baldauf, I. A. Vasalos, *Fuel* **1998**, *77*, 1667–1675.
- [73] T. R. Carlson, G. A. Tompsett, W. C. Conner, G. W. Huber, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 241–252.
- [74] P. A. Horne, N. Nugranad, P. T. Williams, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1995**, *34*, 87–108.
- [75] G. Chang, P. Miao, X. Yan, G. Wang, Q. Guo, *Bioresour. Technol.* **2018**, *253*, 214–219.
- [76] O. Norouzi, S. Jafarian, F. Safari, A. Tavasoli, B. Nejati, *Bioresour. Technol.* **2016**, *219*, 643–651.
- [77] J. Mollinedo, T. E. Schumacher, R. Chintala, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2015**, *114*, 100–108.
- [78] C. A. Mullen, A. A. Boateng, N. M. Goldberg, I. M. Lima, D. A. Laird, K. B. Hicks, *Biomass and Bioenergy* **2010**, *34*, 67–74.
- [79] C. Y. Yin, M. K. Aroua, W. M. A. W. Daud, *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *52*, 403–415.
- [80] F. Villacañas, M. F. R. Pereira, J. J. M. Órfão, J. L. Figueiredo, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *293*, 128–136.
- [81] T. G. Chuah, A. Jumasih, I. Azni, S. Katayon, S. Y. Thomas Choong, *Desalination* **2005**, *175*, 305–316.
- [82] X. fei Tan, S. bo Liu, Y. guo Liu, Y. ling Gu, G. ming Zeng, X. jiang Hu, X. Wang, S. heng Liu, L. hua Jiang, *Bioresour. Technol.* **2017**, *227*, 359–372.
- [83] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, M. T. González, *Carbon N. Y.* **1995**, *33*, 15–23.
- [84] M. Galhetas, A. S. Mestre, M. L. Pinto, I. Gulyurtlu, H. Lopes, A. P. Carvalho, *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *433*, 94–103.
- [85] S. Pap, T. Šolević Knudsen, J. Radonić, S. Maletić, S. M. Igić, M. Turk Sekulić, *J. Clean. Prod.* **2017**, *162*, 958–972.

- [86] E. Yagmur, S. Turkoglu, A. Banford, Z. Aktas, *J. Clean. Prod.* **2017**, *149*, 1109–1117.
- [87] A. U. Rajapaksha, S. S. Chen, D. C. W. Tsang, M. Zhang, M. Vithanage, S. Mandal, B. Gao, N. S. Bolan, Y. S. Ok, *Chemosphere* **2016**, *148*, 276–291.
- [88] T. Sizmur, T. Fresno, G. Akgül, H. Frost, E. Moreno-Jiménez, *Bioresour. Technol.* **2017**, *246*, 34–47.
- [89] T. J. Bandoz, *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Academic Press, New York, **2006**.
- [90] FCT, “Faculdades de Ciências e Tecnologia- Universidade Nova de Lisboa – FCT,” can be found under <http://www.dq.fct.unl.pt/servicos-externos/analise-elementar>, **n.d.**
- [91] USP, “Central Analítica de Química-USP,” can be found under http://ca.iq.usp.br/novo/paginas_view.php?idPagina=7, **n.d.**
- [92] L. P. Eksperiandova, O. I. Fedorov, N. A. Stepanenko, *Microchem. J.* **2011**, *99*, 235–238.
- [93] E. WACHBERGER, A. DIRSCHERL, K. PULVER, *Microchem. J.* **1971**, *16*, 318–328.
- [94] F. Georges, Caracterização Da Palha de Cana de Açúcar Do Rio Grande Do Sul e Seus Produtos de Pirólise, UFRGS, **2011**.
- [95] M. R. B. Guerrero, M. Marques Da Silva Paula, M. M. Zaragoza, J. S. Gutiérrez, V. G. Velderrain, A. L. Ortiz, V. Collins-Martínez, *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 16619–16627.
- [96] K. Slopiecka, P. Bartocci, F. Fantozzi, *Appl. Energy* **2012**, *97*, 491–497.
- [97] N. Bordoloi, R. Narzari, R. S. Chutia, T. Bhaskar, R. Katak, *Bioresour. Technol.* **2015**, *178*, 83–89.
- [98] J. Arun, S. J. Shreekanth, R. Sahana, M. S. Raghavi, K. P. Gopinath, D. Gnanaprakash, *Bioresour. Technol.* **2017**, *244*, 963–968.
- [99] P. Dubey, P. Sharma, V. Kumar, *Data Br.* **2017**, *15*, 615–622.
- [100] A. dos S. Polidoro, E. Scapin, E. Lazzari, A. N. Silva, A. L. dos Santos, E. B. Caramão, R. A. Jacques, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2018**, *129*, 43–52.
- [101] B. Van Raij, *Bragantia* **1973**, *18*, 337–347.
- [102] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- [103] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, New York, **1982**.
- [104] S. V. M. De Moraes, C. C. Moro, T. M. H. Costa, M. R. Gallas, E. V. Benvenutti, *High Press. Res.* **2006**, *26*, 11–21.
- [105] R. N. Rangel, *Práticas de Físico-Química*, Edgarg Blucher, São Paulo, **2006**.
- [106] E. Q. Pena, C. B. Vieira, C. A. da Silva, V. Seshadri, F. G. da S. Araújo, *Tecnol. em*

- Metal. e Mater.* **2008**, *4*, 53–57.
- [107] C. Y. Hung, W. T. Tsai, J. W. Chen, Y. Q. Lin, Y. M. Chang, *Waste Manag.* **2017**, *66*, 53–60.
- [108] J. M. da Silva, Desenvolvimento e Validação de Método Para Determinação de Agrotóxicos Em Sedimento Por Cromatografia Gasosa Monodimensional e Bidimensional Abrangente Com Micro Detector de Por Captura de Elétrons, UFRGS, **2009**.
- [109] D. C. Harris, *Análise Química Quantitativa*, LTC, São Paulo, **2005**.
- [110] M. Amani Machiani, A. Javanmard, M. R. Morshedloo, F. Maggi, *Ind. Crops Prod.* **2018**, *111*, 743–754.
- [111] C. Von Mühlen, Caracterização Química de Compostos Nitrogenados Do Petróleo Brasileiro e de Óleos Voláteis de Plantas Brasileiras Usando Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente, UFRGS, **2007**.
- [112] G. Purcaro, P. Q. Tranchida, C. Ragonese, L. Conte, P. Dugo, G. Dugo, L. Mondello, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 8583–8590.
- [113] T. M. Almeida, M. D. Bispo, A. R. T. Cardoso, M. V. Migliorini, T. Schena, M. C. V. De Campos, M. E. Machado, J. A. López, L. C. Krause, E. B. Caramão, *J. Agric. Food Chem.* **2013**, *61*, 6812–6821.
- [114] A. Nosheen, B. Mitrevski, A. Bano, P. J. Marriott, *J. Chromatogr. A* **2013**, *1312*, 118–123.
- [115] M. Junge, S. Bieri, H. Huegel, P. J. Marriott, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 4448–4454.
- [116] C. Von Mühlen, C. A. Zini, E. B. Caramão, P. J. Marriott, *Quim. Nova* **2007**, *30*, 682–687.
- [117] T. Schena, R. Farrapeira, T. R. Bjerk, L. C. Krause, C. Mühlen, E. B. Caramão, *Sep. Sci. Plus* **2019**, *2*, 89–99.
- [118] K. G. Kalogiannis, S. D. Stefanidis, C. M. Michailof, A. A. Lappas, *Biomass and Bioenergy* **2016**, *95*, 405–415.
- [119] S. D. Stefanidis, E. Heracleous, D. T. Patiaka, K. G. Kalogiannis, C. M. Michailof, A. A. Lappas, *Biomass and Bioenergy* **2015**, *83*, 105–115.
- [120] F. L. Mendes, V. L. Ximenes, M. B. B. de Almeida, D. A. Azevedo, N. S. Tessarolo, A. de Rezende Pinho, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2016**, *122*, 395–404.
- [121] C. H. Collins, G. L. Braga, P. S. Bonato, *Fundamentos de Cromatografia*, Unicamp, Campinas, **1997**.
- [122] S. A. Zdravkovic, C. T. Duong, A. A. Hellenbrand, S. R. Duff, A. L. Dreger, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2018**, *151*, 49–60.
- [123] H. Van den Dool, P. D. Kratz, *J. Chromatogr. A* **1963**, *11*, 463–471.
- [124] C. Gallacher, R. Thomas, C. Taylor, R. Lord, R. M. Kalin, *Chemosphere* **2017**, *178*,

34–41.

- [125] C. M. Michailof, K. G. Kalogiannis, T. Sfetsas, D. T. Lappas, P. A. A., *Energy Environ.* **2016**, *5*, 614–625.
- [126] C. s. Faccini, I. dalla Vecchia, E. b. Caramão, N. Lima, C. A. Zini, **2012**, *73*, 65–73.
- [127] I. Y. Mohammed, Y. A. Abakr, S. Yusup, F. K. Kazi, *J. Clean. Prod.* **2017**, *142*, 1848–1866.
- [128] B. B. Neto, I. S. Scarminio, *Planejamento e Otimização de Experimentos*, Campinas, **1995**.
- [129] T. Schena, Pirólise Da Fibra Da Casca de Coco: Caracterização Do Bio-Óleo Antes e Após a Aplicação de Dois Processos de Melhoramento, UFRGS, **2015**.
- [130] M. D. Bispo, J. K. Schneider, D. Da Silva Oliveira, D. Tomasini, G. P. Da Silva Maciel, T. Schena, B. Onorevoli, T. R. Bjerk, R. A. Jacques, L. C. Krause, et al., *J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 2743–2750.
- [131] B. Onorevoli, G. P. da Silva Maciel, M. E. Machado, V. Corbelini, E. B. Caramão, R. A. Jacques, *J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 1279–1287.
- [132] G. P. D. S. MACIEL, EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS DO DIESEL E ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (GC×GC/QMS), UFRGS, **2016**.
- [133] P. M. Mortensen, J. D. Grunwaldt, P. A. Jensen, K. G. Knudsen, A. D. Jensen, *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *407*, 1–19.
- [134] A. Meng, H. Zhou, L. Qin, Y. Zhang, Q. Li, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2013**, *104*, 28–37.
- [135] A. A. Salema, M. T. Afzal, F. Motasemi, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2014**, *105*, 217–226.
- [136] E. Peduzzi, G. Boissonnet, F. Maréchal, *Fuel* **2016**, *181*, 207–217.
- [137] B. Onorevoli, M. E. Machado, C. Dariva, E. Franceschi, L. C. Krause, R. A. Jacques, E. B. Caramão, *Ind. Crops Prod.* **2014**, *52*, 8–16.
- [138] Ł. Sęczyk, M. Świeca, U. Gawlik-Dziki, *Food Chem.* **2017**, *223*, 1–7.
- [139] P. Deng, Y. Shi, Y. Liu, Y. Liu, Q. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *427*, 894–904.
- [140] B. Hernández-Santos, J. Rodríguez-Miranda, E. Herman-Lara, J. G. Torruco-Uco, R. Carmona-García, J. M. Juárez-Barrientos, R. Chávez-Zamudio, C. E. Martínez-Sánchez, *Ultrason. Sonochem.* **2016**, *31*, 429–436.
- [141] J. M. de la Rosa, M. Rosado, M. Paneque, A. Z. Miller, H. Knicker, *Sci. Total Environ.* **2018**, *613–614*, 969–976.
- [142] Y. Li, G. Ruan, A. S. Jalilov, Y. R. Tarkunde, H. Fei, J. M. Tour, *Carbon N. Y.* **2016**, *107*, 344–351.
- [143] Z. Sebestyén, E. Barta-Rajnai, J. Bozi, M. Blazsó, E. Jakab, N. Miskolczi, J. Sója, Z. Czégény, *Appl. Energy* **2017**, *207*, 114–122.

- [144] A. V. Bridgwater, *Biomass and Bioenergy* **2012**, *38*, 68–94.
- [145] X. He, Z. Liu, W. Niu, L. Yang, T. Zhou, D. Qin, Z. Niu, Q. Yuan, *Energy* **2018**, *143*, 746–756.
- [146] Z. Li, P. Zhou, F. Zhou, Y. Zhao, L. Ren, X. Yuan, *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2018**, *162*, 335–344.
- [147] S. Ren, H. Lei, L. Wang, Q. Bu, S. Chen, J. Wu, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 10731–10737.
- [148] Y. Wang, F. Delbecq, R. S. Varma, C. Len, *Mol. Catal.* **2018**, *445*, 73–79.
- [149] S. Inagaki, M. Numata, *Chromatographia* **2015**, *78*, 291–295.
- [150] L. Mondello, M. Scandinaro, G. Dugo, P. Q. Tranchida, P. Dugo, R. Costa, *LC GC Eur.* **2010**, *23*, 456,464.
- [151] M. Śliwińska, P. Wiśniewska, T. Dymerski, W. Wardencki, J. Namieśnik, *Food Anal. Methods* **2016**, *9*, 2670–2681.
- [152] L. Mondello, A. Casilli, P. Q. Tranchida, L. Cicero, P. Dugo, G. Dugo, *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 5602–5606.
- [153] P. Rubiolo, E. Liberto, B. Sgorbini, R. Russo, J. L. Veuthey, C. Bicchi, *J. Sep. Sci.* **2008**, *31*, 1074–1084.
- [154] J. Harynuk, P. J. Marriott, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 2028–2034.
- [155] M. T. Roberts, J. P. Dufour, A. C. Lewis, *J. Sep. Sci.* **2004**, *27*, 473–478.
- [156] B. J. G. Silva, P. Q. Tranchida, G. Purcaro, M. E. C. Queiroz, L. Mondello, F. M. Lanças, *J. Chromatogr. A* **2012**, *1255*, 177–183.
- [157] E. de Hoffmann, *Mass Spectrometry Principles and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2007**.
- [158] J. H. Gross, *Mass Spectrometry A Textbook*, Springer-Verlag, **2004**.
- [159] R. B. Wilson, W. C. Siegler, J. C. Hoggard, B. D. Fitz, J. S. Nadeau, R. E. Synovec, *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 3130–3139.

ANEXOS

ANEXO A

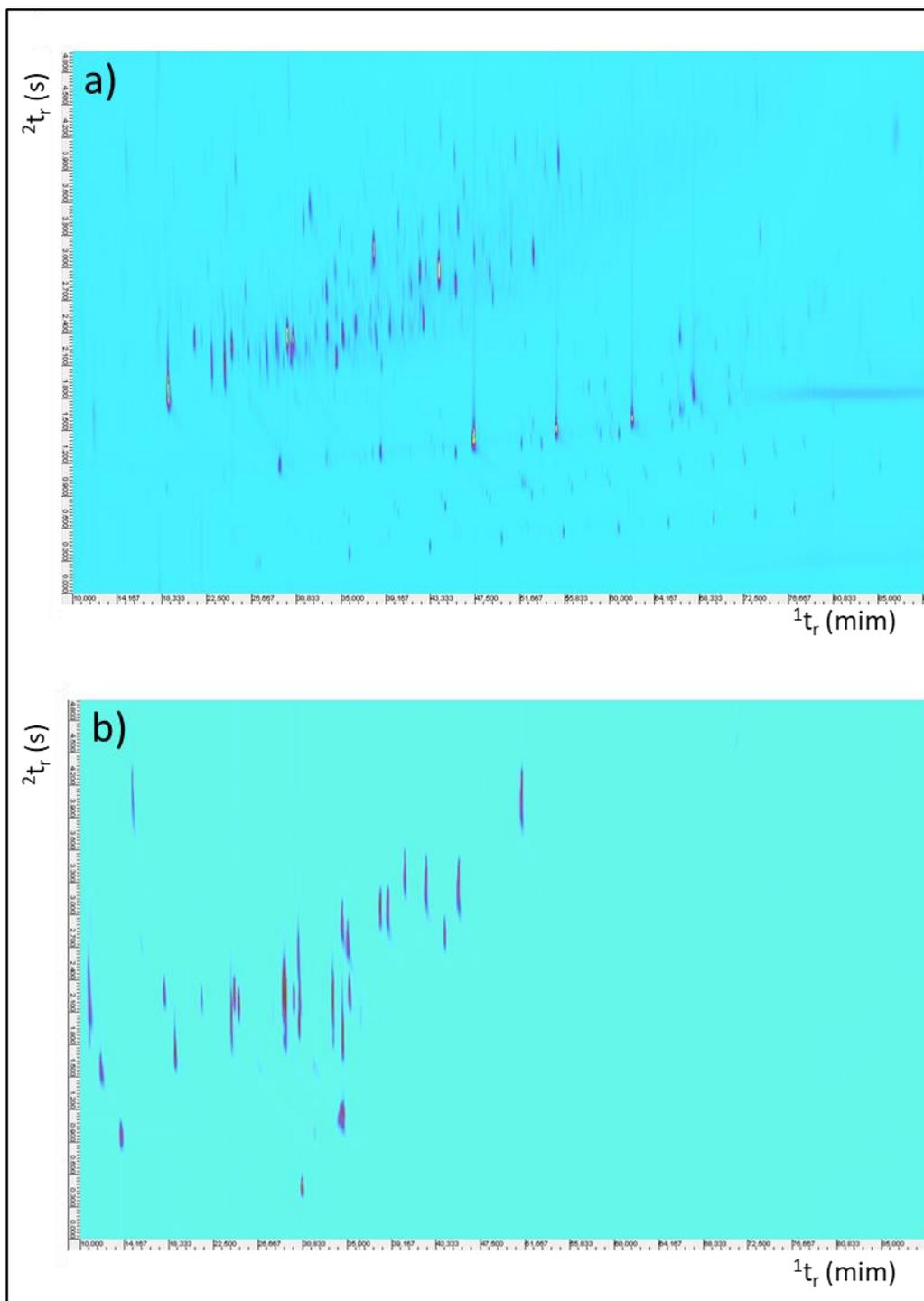


Figura A1. Diagramas de cores da análise por GCxGC/qMS. (a) amostra da fase orgânica e (b) Mistura de padrões

ANEXO B

Tabela B1: Rendimento dos produtos de pirólise catalítica

Condição de pirólise	Bio-óleo bruto (%)	Fase Orgânica (%)	Fase Aquosa (%)	Biochar (%)	Gases (%)
5% BC	41,04 ± 0,29	13,08 ± 0,31	31,30 ± 0,50	28,29 ± 0,77	27,33 ± 0,98
10% BC	47,31 ± 0,56	10,41 ± 0,46	38,23 ± 0,23	23,19 ± 0,68	28,16 ± 0,83
15% BC	48,46 ± 0,33	11,13 ± 0,65	37,33 ± 0,68	24,37 ± 0,27	31,15 ± 0,74
5% BCH	54,22 ± 0,80	12,10 ± 0,21	42,12 ± 0,87	25,48 ± 0,15	20,30 ± 0,82
10% BCH	46,65 ± 0,62	8,39 ± 0,68	38,26 ± 0,75	22,92 ± 0,82,	30,43 ± 0,27
15% BCH	38,60 ± 0,16	6,87 ± 0,29	31,73 ± 0,21	20,77 ± 0,67	40,62 ± 0,83
5% ABC	45,82 ± 0,33	9,32 ± 0,60	37,16 ± 0,55	24,80 ± 0,64	28,72 ± 0,72
10% ABC	40,54 ± 0,10	7,18 ± 0,94	34,02 ± 1,04	23,39 ± 0,18	35,42 ± 0,26
15% ABC	36,32 ± 0,90	3,74 ± 1,81	32,57 ± 2,64	23,20 ± 0,48	40,48 ± 0,67
5% ABCH	40,48 ± 1,60	7,49 ± 1,82	32,99 ± 3,42	23,39 ± 1,04	37,58 ± 0,84
10% ABCH	39,41 ± 0,56	5,68 ± 1,45	33,73 ± 0,89	22,63 ± 0,32	37,96 ± 0,65
15% ABCH	39,72 ± 0,50	5,01 ± 0,64	34,71 ± 0,47	20,97 ± 0,47	39,31 ± 0,66

Tabela B2: Identificação dos compostos presentes na amostra de bio-óleo, analisado por cromatografia gasosa monodimensional.

Composto	t _R	LTPRI _{Calc}	LTPRI _{Lit}	Ci (BO) (mg g ⁻¹)
Ácido dimetoxi hidroxifenilacetico	45,37	1775	-	4,00
4-hidroxi benzoato de metila	33,85	1469	1470	0,50
Ácidos e ésteres aromáticos				4,50
Ácido n-octanoico	21,25	1185	1186	2,00
Ácido n-decanoico	29,84	1374	1377	1,50
Ácido n-dodecanoico	37,96	1572	1571	18,00
Ácido n-tetradecanoico	45,08	1766	1767	8,00
Hexadecanoato de metila	50,47	1927	1927	0,50
Ácido n-hexadecanoico	51,74	1965	1966	8,50
Ácido 9,12-octadecadienoico (Z,Z)	56,91	2134	2131	1,00
Ácido 9-octadecenoico (Z)	57,12	2140	2141	3,50
Ácidos e ésteres graxos				43,00
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil) acetofenona	34,61	1489	1491	1,00
1-(4-hidroxi-3-metioxfenil)- 2-propanona	36,37	1533	1532	3,00
Dimetoxifenil-acetofenona	37,69	1567	-	5,40
Hidroxi dimetoxifenil acetofenona	44,06	1737	-	1,50
Cetonas aromáticas				10,90
2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	9,00	922	927	0,50
2-hidroxi-3-metil- 2-ciclopenten-1-ona	13,64	1027	1028	3,00
2,3-dimetil-2-ciclopenten-1-ona	14,19	1038	1040	0,50
Etil-hidroxi- ciclopentenona	18,09	1119	-	1,00
Ciclopentenonas				5,00
Fenol	11,73	986	987	26,00
Fenol				26,00
2-metil fenol	15,20	1059	1055	2,50
3-metil fenol	16,22	1080	1077	8,50
Cresóis				11,00
Dimetil fenol	19,68	1152	-	2,00
4-etil-fenol	20,64	1172	1168	1,50
Xilenois				3,50
2-metoxi- fenol	16,59	1088	1088	5,50
2-metoxi-4-metil-fenol	21,57	1192	1192	2,50
4-etil-2-metoxi fenol	25,57	1278	1282	4,50
2-metoxi-4-vinilfenol	27,16	1313	1311	6,50
Metoxi-propil-fenol	29,50	1367	-	1,00
2,6-dimetoxi fenol	28,85	1353	1355	18,50
Guaiacois				38,50
2-metoxi-4-(2-propenil) fenol	29,09	1358	1358	0,50
2-metoxi-4-(1-propenil) fenol	31,28	1408	1407	1,00
2-metoxi-4-(1-propenil) fenol (E)	33,01	1450	1449	7,50
2,6-dimetoxi-4-(2-propenil) fenol	39,17	1605	1606	2,00

Continuação da tabela B2

Dimetoxi-(propenil)-fenol	41,00	1654	-	1,50
Dimetoxi-(propenil)-fenol	42,80	1703	-	10,50
Eugenóis				23,00
Metoxi benzenodiol	24,85	1262	-	3,00
Benzenodíois (cateóis)				3,00
2-furanometanol	6,48	868	868	1,00
2,3-dihidro benzofurano	23,16	1226	1224	2,00
Trimetoxibenzeno	32,94	1449	-	5,00
Éteres e álcoois				8,00
Furfural	5,58	852	850	2,50
4-hidroxi-3-metoxi benzaldeído	30,99	1401	1401	0,50
4-hidroxi-3,5-dimetoxi benzaldeído	41,42	1665	1670	1,00
Aldeídos				4,00

Tabela B3: Identificação dos compostos presentes nas amostras de bio-óleo obtidos via pirólise catalítica da fibra de casca de coco utilizando biochar (BC) e biochar-H (BCH) como catalisadores, analisadas por cromatografia gasosa monodimensional.

Composto	LTPRI _{Lit}	LTPRI _{Calc}	t _R (média)	Concentração no Bio-óleo (mg g ⁻¹)					
				5% BC	10% BC	15% BC	5% BCH	10% BCH	15% BCH
4-hidroxi Benzoato de metila	1470	1469	33,80	7,00±0,75	4,50±0,10	4,50±0,50	5,00±0,25	4,00±0,25	5,50±1,00
Ácido Dimetoxi-hidroxifenilacetico	-	1775	45,36	1,00±0,25	0,50±0,00	0,45±0,00	0,50±0,25	0,5±0,00	1,00±0,25
Ácidos e ésteres aromáticos				8,00±1,50	5,00±0,10	5,50±0,50	6,00±0,50	5,00±0,25	6,00±1,25
Ácido n-octanoico	1186	1185	21,26	3,00±0,33	2,00±0,50	2,00±0,25	1,50±0,25	1,50±0,25	1,50±0,00
Ácido n-decanoico	1377	1374	29,83	2,50±0,25	2,00±0,00	2,00±0,25	1,50±0,25	1,00±0,00	1,50±0,25
Ácido n-dodecanoico	1571	1572	37,94	15,00±1,00	16,50±0,50	24,00±0,75	14,50±1,50	9,50±0,25	14,50±0,29
Ácido n-tetradecanoico	1767	1766	45,07	6,50±0,25	7,00±1,00	10,00±1,00	6,50±0,75	4,00±0,00	6,00±1,50
Ácido n-hexadecanoico	1966	1965	51,73	0,50±0,01	0,50±0,00	0,45±0,00	8,00±1,25	3,50±1,25	6,50±0,88
Ácido 9,12-octadecadienoico-(Z,Z)	2131	2134	57,09	0,00±0,01	1,00±0,00	2,00±0,25	3,50±0,75	1,50±0,50	3,00±1,00
Ácido 9-octadecenoico-(Z)	2141	2140	56,95	7,50±0,25	7,50±0,25	11,00±1,25	1,00±0,25	2,00±1,25	1,00±0,33
Hexadecanoato de metila	1927	1927	50,46	3,00±0,10	3,50±0,50	6,00±0,50	0,50±0,00	1,00±0,50	0,50±0,00
Ácidos e ésteres graxos				39,50±1,68	40,00±2,75	57,50±4,25	36,50±4,75	24,00±4,00	34,50±4,25
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)- acetofenona	1491	1489	34,60	2,00±0,25	1,50±0,00	0,45±0,00	1,50±0,00	1,00±0,25	1,50±0,00
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil) 2-propanona	1532	1533	36,37	5,00±0,25	3,00±0,25	0,45±0,00	3,50±0,25	2,50±0,25	3,50±0,50
Dimetoxifenil acetofenona	-	1567	37,70	11,50±0,25	6,50±1,25	7,50±0,50	6,50±0,50	5,50±0,25	6,00±0,25
Hidroxi-dimetoxifenil acetofenona	-	1737	44,05	4,00±0,75	2,00±0,50	2,00±0,25	2,00±0,25	1,50±0,00	2,00±0,50
Cetonas Aromáticas				22,50±1,50	13,00±2,00	14,00±0,75	13,00±1,00	10,50±0,75	13,00±1,25
2-hidroxi 2-ciclopenten-1-ona	927	922	8,99	2,50±0,25	0,50±0,00	0,50±0,25	0,50±0,00	1,00±0,25	1,00±0,10
2-hidroxi-3-metil- 2-ciclopenten-1-ona,	1028	1027	13,64	8,00±0,50	4,50±1,00	3,00±0,50	3,00±0,50	4,00±0,25	4,00±0,75
2,3-dimetil 2-ciclopenten-1-ona	1040	1038	14,18	1,50±0,25	1,50±0,00	0,45±0,00	0,50±0,00	1,00±0,00	0,50±0,00
Etil-hidroxi ciclopentenona	-	1119	18,08	2,50±0,50	1,50±0,50	1,00±0,25	1,00±0,25	1,00±0,00	1,00±0,00
Ciclopentenonas				14,50±1,50	8,00±1,50	5,00±1,00	4,50±0,75	7,00±0,50	6,50±0,85
Fenol	987	986	11,75	59,00±1,20	44,50±1,50	21,00±1,50	21,50±2,88	38,50±1,25	31,00±1,44
Fenol				59,00±1,20	44,50±1,50	21,00±1,50	21,50±2,88	38,50±1,25	31,00±1,44

Continuação da tabela B3

Composto	LTPRI _{Lit}	LTPRI _{Calc}	t _R (média)	Concentração no Bio-óleo (mg g ⁻¹)					
				5% BC	10% BC	15% BC	5% BCH	10% BCH	15% BCH
2-metil fenol	1055	1059	15,20	6,00±0,25	5,00±0,50	1,50±0,50	1,00±0,50	4,00±0,50	2,50±0,15
3-metil fenol	1077	1080	16,22	13,50±0,75	12,00±1,00	6,00±1,25	5,50±1,00	9,00±0,75	7,00±1,25
Cresóis				19,50±1,25	17,00±1,50	8,00±1,75	6,50±1,50	13,00±1,25	9,00±1,40
Dimetil fenol	-	1152	19,69	3,50±0,50	3,50±0,50	1,50±0,25	1,50±0,25	2,00±0,25	1,50±0,25
4-etil fenol	1168	1172	20,63	2,00±0,25	2,00±0,00	1,50±0,25	1,00±0,00	1,00±0,00	1,00±0,25
Xilenóis				5,50±0,75	5,00±0,50	3,50±0,50	2,50±0,25	3,50±0,25	3,00±0,25
2-metoxi fenol,	1088	1088	16,58	15,00±0,50	11,00±0,50	4,00±0,75	4,50±0,50	9,50±0,25	6,50±0,38
2-metoxi-4-metil fenol	1192	1192	22,24	8,00±0,50	4,50±0,25	2,50±0,50	2,50±0,50	4,00±0,50	3,50±0,50
4-etil-2-metoxi fenol	1282	1278	24,91	10,50±0,50	6,00±0,50	4,00±0,50	3,50±0,50	5,00±0,50	4,00±0,50
2-metoxi-4-vinil fenol	1311	1313	27,15	14,00±0,38	8,50±0,50	7,50±0,50	7,00±0,25	6,50±0,25	6,50±0,00
Metoxi-propil fenol-	-	1367	29,51	1,50±0,25	1,00±0,00	0,45±0,00	0,50±0,00	1,00±0,00	0,50±0,00
2,6-dimetoxi fenol,	1355	1353	29,54	36,50±0,75	22,00±0,50	21,50±0,50	22,00±0,25	18,00±0,75	20,00±0,39
Guaiacóis				85,00±2,13	53,00±1,75	41,40±2,25	40,50±1,75	44,00±1,50	41,00±1,38
2-metoxi-4-(2-propenil) fenol	1358	1358	29,09	1,50±0,25	1,00±0,00	0,45±0,00	1,00±0,25	1,00±0,00	1,00±0,00
2-metoxi-4-(1-propenil) fenol	1407	1408	31,27	2,00±0,25	1,50±0,25	0,45±0,00	1,00±0,00	1,00±0,00	1,00±0,25
2-metoxi-4-(1-propenil) (E) fenol	1449	1450	33,01	12,50±0,25	9,00±0,50	8,50±0,50	8,00±0,25	7,00±0,25	7,00±0,50
2,6-dimetoxi-4-(2-propenil) fenol	1606	1605	39,17	4,00±,25	2,50±0,50	2,50±0,25	2,50±0,00	2,00±0,00	2,50±0,00
dimetoxi-(propenil) fenol	-	1654	40,99	3,00±0,50	2,00±0,25	0,45±0,00	2,00±0,25	1,50±0,00	2,00±0,25
dimetoxi-(propenil) fenol	-	1703	42,81	19,00±0,25	12,00±0,50	13,00±0,50	12,50±0,50	10,50±0,25	11,00±0,50
Eugenóis				42,00±1,75	27,50±2,00	28,50±1,25	27,50±1,25	22,50±0,50	24,00±1,50
Metoxi-benzenodiol,	-	1262	24,84	6,00±0,50	3,50±0,50	4,00±0,25	3,50±0,25	3,00±0,25	3,50±0,50
Benzenodios				6,00±0,50	3,50±0,50	4,00±0,25	3,50±0,25	3,00±0,25	3,50±0,50
2-Furanometanol	868	868	6,45	2,50±0,25	2,00±0,50	0,45±0,00	1,00±0,25	2,00±0,25	1,00±0,25
2,3-dihidro Benzofurano	1224	1226	23,15	3,00±0,25	2,00±0,50	2,00±0,25	1,50±0,25	1,50±0,00	1,50±0,25
Trimetoxibenzeno	-	1449	32,26	5,50±0,10	5,50±0,50	6,00±0,25	6,00±0,25	4,50±0,25	5,50±0,50

Continuação da Tabela B3

Composto	LTPRI _{Lit}	LTPRI _{Calc}	t _R (média)	Concentração no Bio-óleo (mg g ⁻¹)					
				5% BC	10% BC	15% BC	5% BCH	10% BCH	15% BCH
2-Furanometanol	868	868	6,45	2,50±0,25	2,00±0,50	0,45±0,00	1,00±0,25	2,00±0,25	1,00±0,25
2,3-dihidro Benzofurano	1224	1226	23,15	3,00±0,25	2,00±0,50	2,00±0,25	1,50±0,25	1,50±0,00	1,50±0,25
Trimetoxibenzeno	-	1449	32,26	5,50±0,10	5,50±0,50	6,00±0,25	6,00±0,25	4,50±0,25	5,50±0,50
álcoois e éteres				11,00±1,35	9,50±1,50	8,45±1,00	8,50±0,75	8,00±1,25	8,00±1,39
Furfural	850	852	5,61	5,00±0,25	4,50±0,50	1,50±0,50	3,50±0,25	7,00±0,50	4,50±0,35
4-hidroxi-3-metoxi-benzaldeido	1401	1401	30,99	1,50±0,25	0,50±0,00	0,45±0,00	0,50±0,00	0,50±0,00	0,50±0,25
4-hidroxi-3,5-dimetoxi benzaldeido	1670	1665	41,41	1,50±0,25	0,50±0,00	0,45±0,00	1,00±0,25	0,50±0,00	1,00±0,25
aldeídos				8,00±0,50	5,50±0,00	2,40±0,25	5,00±0,25	8,00±0,00	6,05±0,50
Não identificados				27,00±1,67	15,50±1,50	15,00±1,00	16,00±0,50	15,00±0,50	17,50±1,06

Tabela B4: Identificação dos compostos presentes nas amostras de bio-óleo obtidos via pirólise catalítica da fibra de casca de coco utilizando carvão ativado (ABC) e carvão ativado-H (ABCH) como catalisadores, analisadas por cromatografia gasosa monodimensional.

Composto	LTPRI _{Lit}	LTPRI _{Calc}	t _R (média)	Concentração no Bio-óleo (mg g ⁻¹)					
				5% ABC	10% ABC	15% ABC	5% ABCH	10% ABCH	15% ABCH
Ácido dimetoxi-hidroxifenilacético	-	1778	45,26	n.d.	n.d.	n.d.	2,00±0,25	3,00±0,00	3,00±0,40
Ácidos aromáticos				n.d.	n.d.	n.d.	2,00±0,20	3,00±0,00	3,00±0,38
Ácidos n-octanoico	1186	1186	21,22	1,50±0,00	2,50±0,13	4,00±0,06	1,00±0,00	2,50±0,00	3,50±0,10
Ácido n-Decanoico	1377	1376	29,79	1,50±0,00	2,50±0,19	4,00±0,06	1,00±0,00	3,00±0,00	5,00±0,40
Dodecanoato de metila	1526	1525	35,94	0,50±0,00	1,00±0,06	1,50±0,06	0,00±0,00	2,50±0,00	1,00±0,10
Ácido n-Dodecanoico	1573	1575	37,92	29,00±0,83	35,00±1,50	45,00±0,50	17,00±1,20	33,00±3,00	57,00±3,40
Pentadecanoato de 2-propenila	-	1677	41,74	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,00±0,30
Dodecanoato de propila	-	1691	42,21	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,50±0,10
Tetradecanoato de metila	1727	1726	43,49	0,50±0,00	0,50±0,00	1,00±0,88	n.d.	1,50±0,00	1,00±0,10
Tetradecanoico n-ácido	1767	1768	44,99	11,50±0,50	13,50±0,56	14,50±1,06	6,00±0,40	12,00±0,00	21,00±1,20
Hexadecanoato de propenila	-	1877	48,70	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,50±0,10
Hexadecanoato de metila	1927	1927	50,33	0,50±0,00	1,00±0,06	1,50±0,38	0,50±0,00	2,50±0,00	1,00±0,10
Ácido n-hexadecanoico	1966	1966	51,60	7,50±0,50	7,00±0,38	6,50±0,44	4,50±0,40	7,50±0,00	12,50±0,70
9-octadecenoato de metila (Z)	2103	2100	55,75	0,50±0,00	0,50±0,06	0,50±0,06	n.d.	0,50±0,00	0,00±0,00
Ácido 9-Octadecenoico	-	2141	56,95	2,50±0,33	1,50±0,13	1,00±0,00	1,50±0,20	0,50±0,00	2,00±0,20
Ácidos e ésteres graxos				56,00±2,00	65,50±3,06	79,00±3,50	32,00±2,40	65,50±3,00	110,50±6,80
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-acetofenona	-	1490	34,59	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,00±0,25
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil) 2-propanona	1532	1535	36,33	1,50±0,00	36,28	2,00±0,25	36,273	2,50±0,25	36,29
Cetonas Aromáticas				1,50±0,00	2,00±0,25	2,50±0,25	2,00±0,00	2,50±0,00	4,50±0,75
2-ciclopenten-1-ona, 2-metil	910	910	8,31	1,00±0,00	1,00±0,25	n.d.	0,50±0,25	0,50±0,00	1,00±0,13
2-Ciclopenten-1-ona, 2-hidroxi-3-metil	1028	1029	13,63	2,50±0,50	13,60	3,00±0,00	13,604	3,50±0,25	13,60
2-Ciclopenten-1-ona, 2,3-dimetil	1040	1039	14,13	1,00±0,00	1,00±0,00	0,50±0,25	0,50±0,00	0,50±0,00	0,50±0,13
Hidroxi etil ciclopentenona	-	1122	18,06	0,50±0,00	1,00±0,25	1,00±0,00	1,00±0,00	1,50±0,00	1,00±0,00

Continuação da tabela B4

Composto	LTPRI _{Lit}	LTPRI _{Calc}	t _R (média)	Concentração no Bio-óleo (mg g ⁻¹)					
				5% ABC	10% ABC	15% ABC	5% ABCH	10% ABCH	15% ABCH
Ciclopentenonas				5,00±0,50	6,00±0,50	5,50±0,25	5,00±0,50	6,00±0,00	5,50±0,50
Fenol	987	987	11,63	48,00±1,50	49,00±1,00	36,50±1,35	40,00±0,81	42,50±1,50	23,00±2,00
Fenol				48,00±1,50	49,00±1,00	36,50±1,35	40,00±0,81	42,50±1,50	23,00±2,00
2-metil fenol	1055	1060	15,16	4,50±0,50	4,50±0,17	2,50±0,38	3,50±0,50	3,00±0,00	2,00±0,25
3-metil fenol	1077	1082	16,18	9,50±1,00	12,00±0,58	8,50±1,13	7,00±1,00	8,50±0,00	6,50±0,63
Cresóis				14,00±0,50	16,50±0,75	11,00±1,50	10,00±1,50	11,50±0,00	8,50±0,88
Dimetil fenol	-	1155	19,68	2,00±0,50	2,00±0,25	2,00±0,50	2,00±0,25	3,00±0,50	1,50±0,25
4-etil- fenol	1168	1174	20,61	1,00±0,00	1,00±0,25	1,50±0,25	0,50±0,00	0,50±0,00	1,00±0,25
Xilenóis				3,00±0,50	3,00±0,50	3,50±0,75	2,50±0,25	3,50±0,50	2,50±0,50
2-metoxi fenol	1088	1088	16,49	11,50±0,50	11,50±0,83	8,00±1,00	9,50±0,13	10,50±0,00	8,00±0,17
2-metoxi-4-metil fenol	1192	1192	21,48	4,00±0,00	4,50±0,00	5,00±0,50	4,50±0,00	5,50±0,50	4,50±0,67
4-etil-2-metoxi fenol	1282	1278	25,45	5,50±0,00	6,50±0,33	7,50±0,67	4,50±0,25	6,00±0,00	6,50±0,67
2-metoxi-4-vinilfenol	1311	1314	27,05	3,50±0,50	3,50±0,17	3,50±0,00	2,00±0,63	6,00±0,50	3,00±0,17
Metoxi-propil fenol	-	1367	29,38	0,50±0,00	1,50±0,17	2,00±0,00	2,50±0,38	1,00±0,00	1,50±0,17
2,6-dimetoxi fenol	1355	1352	28,72	9,50±0,00	11,00±0,75	16,00±0,25	16,00±0,80	20,00±1,00	15,50±0,71
Guaiacois				34,50±0,50	38,50±1,50	42,00±2,17	39,00±1,38	48,50±1,00	39,00±1,83
2-metoxi-4-(2-propenil) fenol	1358	1358	28,96	0,50±0,00	1,00±0,00	1,00±0,00	1,00±0,00	1,00±0,00	1,00±0,00
2-metoxi-4-(1-propenil) fenol	1407	1409	31,17	0,50±0,00	1,00±0,17	1,50±0,00	1,00±0,00	1,50±0,00	1,00±0,13
2-metoxi-4-(1-propenil) fenol (E)	1449	1450	32,89	6,50±0,00	7,00±0,50	8,50±0,25	7,50±0,50	9,50±0,50	5,50±0,13
2,6-dimetoxi-4-(2-propenil) fenol	1606	1605	39,05	2,00±0,67	1,00±0,00	1,50±0,00	1,00±0,00	2,00±0,00	1,50±0,13
Dimetoxi-propenil fenol	-	1655	40,88	1,00±0,00	1,00±0,00	1,00±0,00	1,00±0,00	1,50±0,00	1,00±0,13
Dimetoxi-propenil fenol	-	1704	42,69	3,50±0,83	4,50±0,33	5,00±0,25	7,00±0,50	9,00±0,50	6,00±0,38
Eugenóis				14,50±1,50	15,50±1,00	18,50±0,50	18,50±1,25	25,00±1,00	16,00±0,88
furanometanol	-	871	6,50	3,50±0,25	2,50±0,13	1,00±0,13	1,50±0,17	n.d.	1,00±0,25
2,3-dihidro benzofurano	1224	1229	23,13	1,00±0,25	0,50±0,06	0,50±0,00	0,50±0,00	1,00±0,00	0,50±0,25

Continuação da Tabela B4

Composto	LTPRI _{Lit}	LTPRI _{Calc}	t _R (média)	Concentração no Bio-óleo (mg g ⁻¹)					
				5% ABC	10% ABC	15% ABC	5% ABCH	10% ABCH	15% ABCH
Trimetoxibenzeno	-	1449	32,82	1,50±0,00	2,00±0,00	3,50±0,00	3,00±0,20	4,00±0,00	4,50±0,29
Trimetoxitolueno	-	1528	36,04	3,00±0,00	4,00±0,50	6,50±0,25	4,00±0,20	5,50±0,00	6,00±0,29
álcoois e éteres				9,00±1,25	9,00±1,44	11,50±0,88	9,00±1,33	10,50±0,00	12,00±0,30
1,2-benzenediol	1200	1214	22,48	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,00±0,07
Metoxi benzenediol	-	1266	24,82	2,00±0,00	2,50±0,25	4,00±2,00	3,00±0,20	4,00±0,00	3,50±0,21
4-metil 1,2-benzenediol	-	1313	27,06	n.d.	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	2,50±0,07
benzenodios				2,00±0,00	2,50±0,25	4,00±2,00	3,00±0,20	4,00±0,00	8,00±0,21
Pentadecano	1500	1499	34,93	0,50±0,00	1,00±0,25	n.d.	n.d.	n.d.	1,00±0,07
Hexadecano	1600	1599	38,83	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,50±0,07
Heptadecano	1700	1699	42,55	0,50±0,00	1,50±0,25	n.d.	n.d.	0,50±0,00	1,50±0,07
Docosano	2200	2200	58,67	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,50±0,00
Tricosano	2300	2299	61,49	0,50±0,00	0,50±0,00	n.d.	n.d.	n.d.	0,50±0,07
hidrocarbonetos				1,50±0,00	3,00±0,00	n.d.	n.d.	0,50±0,00	4,00±0,07
Dodecanonitrila	1490	1490	34,59	n.d.	n.d.	n.d.	1,00±0,00	3,50±0,00	0,00±0,00
Hexadecanonitrila	1695	1695	42,35	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,00±0,00	0,00±0,00
Hexadecanonitrila		1833	47,15	n.d.	n.d.	n.d.	0,50±0,00	0,50±0,00	0,00±0,00
Octadecanonitrila	-	2107	56,58	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,50±0,00	0,00±0,00
nitrilas				n.d.	0,00±0,00	0,00±0,00	1,50±0,00	6,50±0,00	0,00±0,00
Furfural	850	852	5,49	14,00±0,50	12,00±0,94	1,50±0,25	7,00±1,00	3,50±0,00	16,00±0,28
5-metil-2-furaldeido	967	966	10,66	3,50±0,25	5,50±0,31	3,00±0,50	2,50±0,17	1,00±0,00	5,00±1,25
4-hidroxi-3-metoxi benzaldeido	1401	1406	31,05	n.d.	0,50±0,00	0,50±0,25	0,50±0,00	0,50±0,00	1,00±0,25
aldeídos				17,50±0,50	18,00±0,94	5,00±0,25	10,00±1,00	5,00±0,00	22,00±0,28