

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

**OTIMIZAÇÃO POR SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DO PROCESSO DE
PIRÓLISE DE RESÍDUO ORIUNDO DO TORRADOR DE CAFÉ
(*SILVERSKIN*) PARA A PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO E
CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA POR CROMATOGRAFIA GASOSA
BIDIMENSIONAL ABRANGENTE ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE
MASSAS QUADRUPOLAR**

ALLAN DOS SANTOS POLIDORO

Porto Alegre, junho de 2016

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

ALLAN DOS SANTOS POLIDORO

**OTIMIZAÇÃO POR SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DO PROCESSO DE
PIRÓLISE DE RESÍDUO ORIUNDO DO TORRADOR DE CAFÉ
(*SILVERSKIN*) PARA A PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO E
CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA POR CROMATOGRAFIA GASOSA
BIDIMENSIONAL ABRANGENTE ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE
MASSAS QUADRUPOLAR**

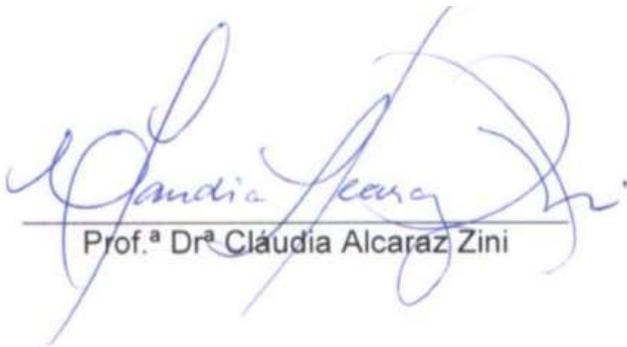
Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof.^a Dr.^a Rosângela Assis Jacques
Orientadora

Porto Alegre, junho de 2016

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre 08/2014 e 06/2016, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Rosângela Assis Jacques. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

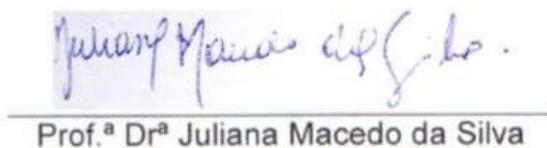
Comissão Examinadora:



Prof.^a Dr.^a Cláudia Alcaraz Zini



Prof.^a Dr.^a Márcia Messias da Silva



Prof.^a Dr.^a Juliana Macedo da Silva



Prof.^a Dr.^a Rosângela Assis Jacques



Allan dos Santos Polidoro

*“Em algum lugar, alguma coisa incrível
está esperando para ser conhecida.”*

Carl Sagan

“Do. Or do not. There is no try.”

Grand Master Yoda, Star Wars

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, ao Instituto de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Química, pela administração, ensino de excelência e infraestrutura proporcionada, que possibilitaram o desenvolvimento desse trabalho.

À Prof.^a Dr.^a Rosângela Jacques, pela orientação, apoio e ensinamentos que levarei por toda minha trajetória profissional.

À Prof.^a Dr.^a Elina Caramão, cujo brilhantismo e conhecimento me inspiram desde a aurora de meus primeiros passos na ciência.

À Prof.^a Dr.^a Cláudia Zini, que constantemente demonstra-me a perseverança e pragmatismo que espero poder ter a honra de possuir ao longo de minha carreira.

Aos colegas do LAAO, que, muito além do apoio profissional, proporcionaram-me momentos inesquecíveis de alegria. Em especial, agradeço à Anaí Loreiro dos Santos, que sempre esteve disposta a compartilhar seus conhecimentos acerca dos mais diversos âmbitos. Sua inteligência e sagacidade irão nortear-me por toda minha vida. Agradeço ainda à aluna de iniciação científica Aline Nunes, pela inestimável colaboração, sempre demonstrando comprometimento e organização. Aos colegas e amigos Eliane Lazzari e Tiago Schena que, sempre com muita paciência e presteza, compartilharam de suas expertises profissionais. Deixo ainda minha gratidão às Srtas. Bruna B. Dias, Anne Raquel, Daiani Cecchin e Hemilly Monteiro, pela amizade inesgotável, que tornaram muito mais agradáveis cada dia que pude desfrutar de suas formidáveis companhias. À Enelise Scapin, que me demonstrou o valor inestimável do coleguismo. Às Dras. Érica Silva, Silvana Aranda, Elisabete Machado e Débora Tomasini, pelas valorosas discussões acerca das ciências cromatográficas. Enfim, a todos os colegas que sempre me proporcionaram um ambiente agradável e inspirador.

À Msc. Caroline Saucier, por todo carinho e amizade e por me lançar nesse universo maravilhoso das técnicas cromatográficas.

À Luana Silva, Greice Magalhães, Katherine Kellerman, Franciela Arenhart, Camila Martins, Julia Pazinato, Pâmela Barela e Rafaela Rodrigues, pelos edificantes momentos que compartilhamos.

Aos meus pais: Maria Luiza e Romildo Polidoro, pelo amor incondicional.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao CNPq, pela bolsa de mestrado.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VI
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	X
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
1. INTRODUÇÃO	2
1.1. OBJETIVOS	5
1.1.1. Objetivo Geral.....	5
1.1.2. Objetivos Específicos	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
2.1. BIOMASSA.....	8
2.1.1. Produção de Energia.....	8
2.1.2. Composição da Biomassa.....	13
2.1.2.1. Celulose.....	13
2.1.2.2. Hemicelulose.....	14
2.1.2.3. Lignina	15
2.2. CONVERSÃO DA BIOMASSA.....	17
2.2.1. Pirólise	18
2.2.1.1. Bio-óleo.....	27
2.3. CAFÉ	33
2.3.1. Histórico do Café.....	33
2.3.2. Produção do Café.....	34
2.3.3. O Café e a <i>Silverskin</i>	35
2.4. PRINCIPAIS TÉCNICAS DE ANÁLISE DE BIOMASSAS E BIO-ÓLEOS	37
2.4.1. Análise Termogravimétrica.....	38
2.4.2. Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC).....	39
2.5. DELINEAMENTO DE EXPERIMENTOS.....	47
2.5.1. Metodologia de Superfície de Resposta	48
2.5.2. Ajuste por Mínimos Quadrados.....	50
2.5.2. Delineamento Composto Central	52
2.5.3. Validação do modelo.....	53
2.5.4. Estimativa do ponto ótimo.....	55
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	58

3.1. MATERIAIS	58
3.2. AMOSTRA DE BIOMASSA	58
3.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	59
3.4. PROCESSO DE PIRÓLISE	59
3.4.1. Isolamento da Fração Orgânica dos Bio-óleos	61
3.5. DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL	62
3.6. ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS	64
3.6.1. Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente	64
3.6.2. Tratamento de Dados	64
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA BIOMASSA ESTUDADA	68
4.2. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE PIRÓLISE	70
4.2.1. Modelo Linear	71
4.2.2. Modelo Quadrático	77
4.2.2.1. Localização do Ponto Ótimo	86
4.3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA POR CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM ANALISADOR QUADRUPOLAR	87
5. CONCLUSÃO	110
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Oferta de energia primária no mundo em 2004. Adaptado de Goldemberg, 2007. ^[61]	8
Figura 2: Tipos de biomassa para geração de energia. ^[77]	10
Figura 3: Percentual de potência fiscalizada pela agência nacional de energia elétrica (ANEEL) até o início de 2016 para cada tipo de biomassa utilizada na matriz energética brasileira. ^[86]	12
Figura 4: Estrutura da celulose, formada por unidades de celobiose. Adaptado de Pao, 2013. ^[102]	13
Figura 5: Alguns constituintes da hemicelulose. Adaptado de Mohan, 2006. ^[7]	14
Figura 6: Estrutura da lignina com monômeros precursores em destaque. Adaptado de Mohan, 2006. ^[7]	16
Figura 7: Representação do arranjo espacial da celulose, hemicelulose e lignina na parede celular de biomassa vegetal. ^[110]	16
Figura 8: Processos térmicos de conversão da biomassa, seus produtos e aplicações. Adaptado de Bridgwater, 2011. ^[13]	18
Figura 9: Rendimentos típicos (% m/m) em base seca de bio-óleo, gás e carvão, obtidos por pirólise rápida da madeira em função da temperatura. Adaptado de Bridgwater, 2006. ^[111]	21
Figura 10: Rotas de obtenção de alguns produtos oriundos do processo de pirólise da celulose e hemicelulose. ^[112,140–142]	24
Figura 11: Rotas de obtenção de alguns produtos oriundos do processo de pirólise da lignina. ^[143]	26
Figura 12: Composição orgânica típica de bio-óleos. O gráfico apresenta os compostos mais abundantes de cada classe e de quais componentes da biomassa são oriundas. ^[147]	28
Figura 13: Cinturão do café e espécies cultivadas nos principais países produtores de café. ^[175]	35
Figura 14: Fruto do cafeeiro: inteiro (esquerda); mucilagem, polpa e epicarpo parcialmente removidos e visão seccionada do fruto (centro); esquema representativo indicando cada estrutura do fruto (direita).	36

Figura 15: Representação esquemática do sistema de cromatografia gasosa bidimensional abrangente. ^[193]	40
Figura 16: Esquema de funcionamento do modulador de loop. ^[198]	41
Figura 17: Representação esquemática do registro dos dados obtidos por GC×GC. Adaptado de Dallüge et al.,2003. ^[40]	42
Figura 18: Influência do número de pontos de leitura ao longo do pico cromatográfico na área registrada. Adaptado de Pedroso, 2011. ^[199]	43
Figura 19: Esquema representativo do processo de varredura de um analisador quadrupolar. Adaptado de Purcaro et al., 2010. ^[56]	45
Figura 20: Representação da distorção espectral ao longo da eluição de uma banda cromatográfica.....	46
Figura 21: (a) Análise univariada; (b) matriz com todas as combinações; e (c) delineamento composto central.....	48
Figura 22: (a) CCD para dois fatores ($k=2$ e $\alpha = 2$); (b) CCD para três fatores ($k=3$ e $\alpha = 3$).	53
Figura 23: Reator de pirólise utilizado neste estudo. (a) Partes do reator de quartzo (da esquerda para a direita): parte externa (entrada do gás inerte), compartimento da amostra e compartimento do termopar. (b) Esquema completo do reator de pirólise rápida e suas conexões.....	60
Figura 24: Resultado da análise de TGA (curva em verde) e DTG (curva em azul) da biomassa de <i>silverskin</i> de café (curva em azul).	68
Figura 25: DTG dos constituintes da biomassa vegetal reportados na literatura. Adaptado de Jahirul <i>et al.</i> ^[17]	69
Figura 26: Gráfico de valores da variável resposta preditos para cada ensaio pelo modelo linear ajustado versus o valor experimental observado.	74
Figura 27: Gráfico de resíduos do modelo linear ajustado.	75
Figura 28: Gráfico de resíduos do modelo linear ajustado versus os valores preditos.	76
Figura 29: Gráfico de valores da variável resposta preditos para cada ensaio pelo modelo quadrático ajustado versus o valor experimental observado.	80
Figura 30: Gráfico de resíduos do modelo quadrático ajustado.	81
Figura 31: Distribuição dos resíduos do modelo quadrático ajustado frente à normalidade.....	83

Figura 32: Gráfico de valores preditos pelo modelo versus os resíduos.	84
Figura 33: Superfície de resposta do modelo quadrático ajustado.	85
Figura 34: Diagrama de curvas de nível do modelo quadrático ajustado.	85
Figura 35: Resultado da análise da fração orgânica do bio-óleo pirolítico oriundo de <i>silverskin</i> de café por GC×GC/qMS, expresso na forma de diagrama de cores.	88
Figura 36: Distribuição das classes de compostos em termos de volume percentual obtidos na análise da fração orgânica do bio-óleo pirolítico de <i>silverskin</i> de café por GC×GC/qMS.	100
Figura 37: Distribuição semi-quantitativa dos 14 compostos majoritários (volume percentual superior a 1% na amostra) identificados na fração orgânica do bio-óleo pirolítico de <i>silverskin</i> de café por GC×GC/qMS.	101
Figura 38: Gráfico de dispersão dos compostos tentativamente identificados no bio-óleo de <i>silverskin</i> de acordo com sua classe química.	103
Figura 39: Gráficos de dispersão dos compostos tentativamente identificados no bio-óleo de <i>silverskin</i> , destacando os componentes pertencentes às classes de (a) fenóis, (b) nitrogenados e (c) hidrocarbonetos.	104
Figura 40: Gráfico de dispersão dos compostos tentativamente identificados para a subclasse alquilfenóis no bio-óleo de <i>silverskin</i>	105
Figura 41: Gráfico de dispersão dos compostos aromáticos tentativamente identificados no bio-óleo de <i>silverskin</i> e suas subclasses.	106
Figura 42: (a) Exemplo de separação na segunda dimensão para dois compostos (dodecano e <i>p</i> -creosol) que apresentam o mesmo tempo de retenção na ¹ D (28,33 min), porém tempos de retenção distintos na ² D (0,39 para o dodecano e 0,93 s para o <i>p</i> -creosol); (b) comparação do espectro de massas obtido para o dodecano (vermelho) com o da biblioteca NIST 05 (azul); (c) comparação do espectro de massas obtido para o <i>p</i> -creosol (vermelho) com o da biblioteca NIST 05 (azul).	107
Figura 43: (a) Exemplo de separação na segunda dimensão para dois compostos (2-heptadecanona e 1-cianopentadecano) que apresentam o mesmo tempo de retenção na ¹ D (45,50 min), porém tempos de retenção distintos na ² D (0,84 s para o 2-heptadecanona e 0,93 s para o <i>p</i> -creosol); (b) comparação do espectro de massas obtido para o 2-heptadecanona (vermelho) com o da biblioteca NIST 05 (azul); (c) comparação do espectro de massas obtido para o 1-cianopentadecano (vermelho) com o da biblioteca NIST 05 (azul).	108

LISTA DE TABELAS

Tabela I: Produtos majoritários obtidos mediante os processos de conversão da biomassa. Adaptado de Bridgwater, 2006. ^[111]	17
Tabela II: Tipos de pirólise com condições operacionais típicas e produtos majoritários. Adaptado de Mohan, 2006 e Huber, 2006. ^[1,7]	20
Tabela III: Valores das propriedades físicas comumente encontradas em bio-óleos. ^[7,13,16,118]	29
Tabela IV: Análise de variância para regressão múltipla. ^[212]	55
Tabela V: Ensaio para o delineamento composto central na ordem padrão.....	63
Tabela VI: Variáveis e níveis decodificados do delineamento composto central.	63
Tabela VII: Variáveis e níveis utilizados (valores codificados) para o CCD e as respostas obtidas para o rendimento de fase orgânica na pirólise de silverskin, na ordem padrão.	70
Tabela VIII: Valores experimentais e preditos pelo modelo linear para a variável resposta.....	73
Tabela IX: Valores experimentais e preditos pelo modelo linear para a variável resposta.....	74
Tabela X: Análise de variância para o modelo linear.	75
Tabela XI: Valores experimentais e preditos pelo modelo quadrático para a variável resposta.....	79
Tabela XII: Valores experimentais e preditos pelo modelo quadrático para a variável resposta.....	80
Tabela XIII: Análise de variância para o modelo quadrático.	81
Tabela XIV: Resultados das análises por GC×GC/qMS do bio-óleo obtido a partir da pirólise de silverskin de café.....	89
Tabela XV: Distribuição qualitativa e semi-quantitativa das classes de compostos identificados na amostra de fração orgânica de bio-óleo de silverskin de café analisada por GC×GC/qMS.	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

¹D: Primeira dimensão cromatográfica.

²D: Segunda dimensão cromatográfica.

1D-GC: Cromatografia gasosa monodimensional (do inglês *One Dimensional Gas Chromatography*).

μ-ECD: Micro detector de captura de elétrons (do inglês *micro electron capture detector*).

ANEEL: Agência nacional de energia elétrica.

ANOVA: Análise de variância (do inglês *Analysis of Variance*).

CCD: Delineamento composto central (do inglês *Central Composite Design*).

DCM: Diclorometano

DOE: Delineamento de experimentos (do inglês *Design of Experiments*).

DTG: termogravimetria derivada (do inglês *Derivative Thermogravimetry*).

FID: Detector de ionização de chama (do inglês *Flame Ionization Detector*).

FT-IR: Infravermelho com transformada de Fourier (do inglês *Fourier Transform-Infrared*).

GC: Cromatografia gasosa (do inglês *gas chromatography*).

GC×GC: Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (do inglês *comprehensive two-dimensional gas chromatography*).

GC-FID: Cromatografia gasosa com detector por ionização de chama (do inglês *gas chromatography with flame ionization detector*).

GC/qMS: Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas quadrupolar (do inglês *gas chromatography coupled to quadrupole mass spectrometry*).

GC×GC/qMS: Cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas quadrupolar (do inglês *comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to quadrupole mass spectrometry*).

GC×GC/TOFMS: Cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo (do inglês *comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry*).

GPC: Cromatografia de permeação em gel (do inglês *Gel Permeation Chromatography*).

HPA: Hidrocarboneto policíclico aromático.

HPLC: Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês *High Performance Liquid Chromatography*).

LC/ESI-MS: Cromatografia líquida associada a espectrômetro de massas com ionização por eletronebulização (do inglês *Liquid Chromatography/Electrospray Ionization - Mass Spectrometry*).

LAAO: Laboratório de Química Analítica Ambiental e Oleoquímica.

LLE: Extração líquido-líquido (do inglês *liquid-liquid extraction*).

LTPRI: Índice de retenção por programação linear de temperatura (do inglês *linear temperature programmed retention index*).

LTPRI_{exp}: Índice de retenção obtido experimentalmente.

LTPRI_{Lit}: Índice de retenção descrito na literatura.

m/z: Razão massa/carga.

MQ: Média quadrática.

NMR: ressonância magnética nuclear (do inglês *Nuclear Magnetic Resonance*).

pH: Potencial hidrogeniônico.

qMS: Espectrometria de massas quadrupolar (do inglês *quadrupole mass spectrometry*).

RSM: Metodologia de superfície de resposta (do inglês *Response Surface Methodology*).

SEM: Microscopia eletrônica por varredura (do inglês *Scanning Electron Microscopy*).

SIM: Monitoramento de íons selecionados (do inglês *selected ion monitoring*).

S/N: Relação sinal/ruído (do inglês *signal-to-noise ratio*).

SQ: Soma quadrática.

TGA: Análise termogravimétrica (do inglês *Thermogravimetric Analysis*).

TOFMS: Espectrometria de massas por tempo de voo (do inglês *time-of-flight mass spectrometry*).

XRD: difração de raio X (do inglês *X-Ray Diffraction*).

¹t_R: Tempo de retenção na primeira dimensão cromatográfica.

²t_R: Tempo de retenção na segunda dimensão cromatográfica.

UFRGS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

US-EPA: Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (do inglês *United States Environmental Protection Agency*).

RESUMO

O esgotamento de reservas de petróleo e os problemas ambientais fomentados pela combustão de combustíveis fósseis gera interesse na utilização de biomassas na obtenção de combustíveis e produtos químicos. O bio-óleo, líquido viscoso de coloração escura, produzido mediante pirólise de biomassa, consiste em uma mistura complexa de compostos orgânicos. O tegumento do grão de café (*silverskin*), é subproduto oriundo da torra deste, sendo atualmente descartado, representando um grave problema ambiental. Logo, neste estudo foi otimizado a temperatura final e a vazão de gás inerte para a pirólise de *silverskin* em reator de leito fixo, utilizando um delineamento composto central aliado à superfície de resposta. Os valores ótimos calculados foram 560 °C, para a temperatura final de pirólise, e 49,4 mL.min⁻¹, para a vazão de N₂, sendo obtido um rendimento de fase orgânica de 15,2 ± 0,3% nessas condições. A composição química desse bio-óleo foi avaliada por cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas quadrupolar (GC×GC/qMS), aliado à utilização de padrões e de índices de retenção. Foram identificados 228 compostos (90,1% da amostra) nesse bio-óleo. A classe química majoritária, em termos de volume percentual, foi a dos fenóis (27%), seguida dos compostos nitrogenados (18,4%). Além disso, vale ressaltar a elevada representatividade da classe dos hidrocarbonetos saturados (8,3%), insaturados alifáticos (6,7%) e aromáticos (7,8%), que juntos somam 22,8% da amostra. Os resultados apontam que o bio-óleo de *silverskin* possui potencial para atuar como fonte de insumos químicos.

ABSTRACT

The depletion of oil reserves and environmental issues promoted by the combustion of fossil fuels generates interest in the use of biomass to obtain fuel and chemicals. The bio-oil, a dark colored viscous liquid produced by pyrolysis of biomass, is a complex mixture of organic compounds. The coffee bean tegument (silverskin), is a by-product derived from the coffee roasting. This residue has been discarded, which constitutes a serious environmental problem. Therefore, this study has optimized the final temperature and the flow of inert gas for the pyrolysis of silverskin in a fixed bed reactor, by using a central composite design and response surface. The optimal values calculated were 560 °C for the final pyrolysis temperature, and 49.4 mL min⁻¹ for the N₂ flow rate. The organic phase yield was 15.2 ± 0.3% under these conditions. The bio-oil chemical composition was evaluated by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to quadrupole mass spectrometry (GC×GC/qMS), combined with the use of standards and retention indexes. 228 compounds were identified (90.1% of the sample) in this bio-oil. The major chemical class, in terms of volume percentage, were the phenols (27%), followed by nitrogen compounds (18.4%). In addition, it is worth mentioning the high representability of the saturated hydrocarbons (8.3%), unsaturated aliphatic (6.7%), and aromatics (7.8%), which together account for 22.8% of the sample. The results show that the silverskin bio-oil has the potential as a source of chemical inputs.

1. INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais fomentados pela combustão de combustíveis de origem fóssil, o futuro declínio da produção de petróleo devido ao esgotamento das reservas, aliado ao aumento do consumo pelas economias emergentes, como China, Índia, Rússia e Brasil, e às questões políticas inerentes à dependência da importação de petróleo e segurança energética, tornam imprescindíveis o desenvolvimento e a produção sustentável de combustíveis, bem como a diversificação dos meios de obtenção de produtos químicos de aplicação em química fina. Frente a essa problemática, a utilização de recursos da biomassa tem-se apresentado como uma alternativa renovável à substituição ou complementação dos combustíveis fósseis, reduzindo a dependência da utilização destes e a emissão de CO₂, que afeta diretamente o aquecimento global.^[1-5]

Neste contexto energético, a biomassa pode ser compreendida como toda matéria orgânica, seja de origem animal, vegetal ou de micro-organismos, suscetível de ser transformada em energia.^[6] Diversos materiais derivados do petróleo podem também ser obtidos a partir de biomassa, que, por sua vez, configura-se como a única dentre as fontes de energia renovável existentes atualmente (solar, eólica, hidráulica, geotérmica) com potencial para gerar, além de energia e combustíveis, produtos químicos de interesse industrial, como fenóis, cetonas, aldeídos, álcoois, entre outros. A obtenção destas substâncias ocorre mediante a degradação dos biopolímeros componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) em compostos de menor peso molecular e maior valor agregado, sendo mais acessíveis e passíveis de transformação.^[1,7]

Tendo em vista as preocupações acerca do impacto dos processos produtivos sobre o meio ambiente, tem-se progredido de forma significativa, no que diz respeito à diminuição do uso de combustíveis fósseis, mediante a utilização de combustíveis alternativos, como o biodiesel e o bioetanol, os quais se utilizam da biomassa para sua produção. Contudo, várias questões éticas são inerentes à produção desses, uma vez que utiliza um possível alimento em seu processamento, além de demandar grandes áreas de plantio para o cultivo da matéria-prima, o que representa uma grande dificuldade em diversos locais do planeta. Logo, muitos autores afirmam que a redução da emissão de CO₂ propiciada pela utilização destes combustíveis não

compensa a concorrência com a indústria alimentícia, sugerindo o desenvolvimento de técnicas mais eficientes para a geração dos combustíveis a partir de resíduos de biomassa lignocelulósica.^[4,7-9] Uma das grandes vantagens que surgem da utilização de biomassa oriunda de material residual é a disponibilidade de materiais que podem ser empregados, destacando-se os resíduos de diversas atividades industriais, tais como aqueles gerados pela indústria de celulose, alimentícia, agroindústrias, etc. Esses materiais, além de serem encontrados facilmente e não competirem com as lavouras de alimentos, têm um custo baixíssimo, visto que muitas vezes não têm utilização prática, apresentando-se como uma opção atraente, tanto financeira, quanto ambientalmente.^[10] Uma forma que pode ser utilizada para a produção de combustíveis líquidos a partir da biomassa lignocelulósica é a pirólise.

No processo pirolítico, a biomassa é aquecida na ausência completa ou parcial de oxigênio, provocando a degradação térmica de seus componentes, formando produtos sólidos, líquidos e gasosos.^[11] O produto líquido obtido a partir da pirólise, denominado bio-óleo, pode ser utilizado como matéria-prima para a obtenção de combustíveis e de produtos importantes para a indústria química, uma vez que este apresenta-se como uma mistura complexa contendo muitos compostos orgânicos, tais como fenóis e outros componentes oxigenados, formados pela degradação térmica de celulose, hemicelulose, lignina e outras biomoléculas presentes na biomassa vegetal.^[8,12-16] Entretanto, vale destacar que o rendimento e a composição química do bio-óleo são dependentes de parâmetros utilizados no processo de pirólise, tais como taxa de aquecimento, tipo de reator, temperatura de pirólise, vazão de gás inerte, além da composição original da biomassa.^[17]

Dentro desta perspectiva de utilização de biomassas residuais, a produção mundial e brasileira de café, apenas no ano de 2015, foi de aproximadamente 8,6 e 2,6 milhões de toneladas respectivamente,^[18,19] sendo que cerca de 50% em massa do fruto do cafeeiro é desprezado no seu processamento, o que representa um grave problema ambiental.^[20] Uma parte desse resíduo gerado diz respeito ao tegumento do grão de café, conhecido como *silverskin*, que representa o único subproduto gerado no processo de torra, sendo produzidas grandes quantidades desse resíduo em torradores de larga escala e descartado como lixo industrial. Apesar dos estudos acerca de métodos para utilização de resíduos do processamento do café terem avançado mundialmente, ainda não foi desenvolvido um método efetivo para

utilização da *silverskin*. Portanto, esse material representa um recurso de fácil acesso e seu uso como biomassa para fins energéticos e de obtenção de compostos de potencial interesse econômico é esperado no futuro.^[18,20–22]

Uma etapa de fundamental importância para a utilização do bio-óleo é a caracterização detalhada de sua composição química, visto que esta definirá qual a melhor utilização para o produto gerado.^[15,23,24] A literatura é vasta no que diz respeito à utilização da técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas com analisador quadrupolar (GC/qMS, do inglês *gas chromatography coupled to quadrupole mass spectrometry*) para a caracterização química de bio-óleos oriundos de diversas biomassas.^[25–30] Todavia, em virtude da elevada complexidade química apresentada pelas amostras de bio-óleo, a utilização de técnicas cromatográficas de elevada resolução torna-se imprescindível para sua caracterização detalhada.^[31] Neste contexto, a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC, do inglês *comprehensive two-dimensional gas chromatography*), técnica proposta por Liu e Phillips em 1991,^[32] possui um elevado destaque na análise de amostras complexas, tais como o bio-óleo, uma vez que essa ferramenta possui um elevado poder de resolução cromatográfica, além de grande capacidade de pico e elevada detectabilidade.^[33–50]

Entretanto, os detectores utilizados na GC×GC representam um desafio para esta técnica, uma vez que precisam possuir uma alta velocidade de aquisição de dados para não prejudicarem o desempenho do sistema, devido ao estreitamento da banda cromatográfica causada pela ação do modulador.^[51,52] O acoplamento da GC×GC com a espectrometria de massas por tempo de voo, (TOFMS, do inglês *Time Of Flight Mass Spectrometry*) tem sido o mais utilizado, uma vez que esse analisador apresenta altas frequências de aquisição de espectros, entre 100 e 500 Hz (*scans s⁻¹*), o que torna atrativa sua utilização junto à GC×GC.^[53] No entanto, este analisador possui a desvantagem de tornar o sistema bidimensional muito caro e pouco robusto.^[38,49,51,53] Ao contrário dos TOFMS, os analisadores quadrupolares (qMS, do inglês *Quadrupole Mass Spectrometry*) possuem um custo mais acessível, além de apresentarem boa robustez, fácil operação e ótima compatibilidade com as bibliotecas de espectros de massa.^[54] Contudo, ao contrário do TOFMS, o analisador quadrupolar apresenta uma velocidade de aquisição muito mais restrita, o que limitou sua utilização durante os primeiros anos de desenvolvimento da técnica. Mais

recentemente, com a introdução do sistema de quadrupolo rápido pela Shimadzu™, com frequências de aquisição mais elevadas, podendo alcançar valores acima de 50 Hz, foi possível seu acoplamento de forma eficaz à GC×GC.^[36,38,53,55–58]

Diante do exposto, neste presente estudo foi aplicado um delineamento composto central para a otimização por superfície de resposta dos parâmetros “temperatura final de pirólise” e “vazão de gás inerte” envolvidos no processo de pirólise da *silverskin* de café para a produção de fase orgânica de bio-óleo e posterior caracterização química desse produto por GC×GC/qMS.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

O objetivo desse estudo consiste em otimizar alguns dos principais parâmetros envolvidos na pirólise de *silverskin* de café em reator de leito fixo e avaliar a composição química da fração orgânica do bio-óleo obtido por GC×GC/qMS.

1.1.2. Objetivos Específicos

- a. Caracterizar o perfil de degradação térmica do resíduo do torrador de café (*silverskin*) mediante análise termogravimétrica (TGA, do inglês *Thermogravimetric Analysis*) e da termogravimetria derivada (DTG, do inglês *Derivative Thermogravimetry*);
- b. Aplicar um delineamento composto central no estudo dos parâmetros “temperatura final de pirólise” e “vazão de gás inerte”, envolvidos no processo de pirólise em reator de leito fixo para o resíduo oriundo do torrador de café (*silverskin*), tendo como variável dependente o rendimento de fração orgânica de bio-óleo;
- c. Ajustar os dados experimentais obtidos à um modelo matemático, mediante o método de mínimos quadrados, verificando a significância do modelo ajustado por meio da Análise de Variância (ANOVA, do inglês *Analysis of Variance*), estimar as condições ótimas de pirólise e validar o modelo ajustado realizando, em triplicata, a pirólise da biomassa estudada nas condições estimadas para o ponto ótimo e verificando uma possível diferença estatística significativa ($p < 0,05$) entre o valor predito e o obtido experimentalmente por meio de um teste *t* de Student;

- d. Caracterização química do bio-óleo pirolítico de *silverskin* de café (obtido nas condições ótimas estimadas) mediante a resolução e identificação dos compostos por GC×GC/qMS, aliado à utilização de padrões e de índices de retenção com programação linear de temperatura (LTPRI, do inglês *linear temperature programmed retention index*);
- e. Análise semi-quantitativa do bio-óleo pirolítico de *silverskin* utilizando a técnica de GC×GC/qMS.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. BIOMASSA

2.1.1. Produção de Energia

c^[59]

Primitivamente, a espécie humana utilizava as energias disponibilizadas na natureza, como a lenha, a força motriz das águas dos rios e dos ventos, entre outras. Contudo, uma nova etapa teve início com a utilização de energias fósseis, tais como o carvão e o petróleo. A grande quantidade de energia contida nesses materiais de origem fóssil motivou uma aceleração no desenvolvimento da sociedade atual.^[60]

Esse cenário energético dominado pelos combustíveis fósseis perdurou por todo o século XX. Ainda no início do século XXI, cerca de 80% da energia produzida pela humanidade era de origem fóssil,^[61] conforme demonstrado na **Figura 1**:

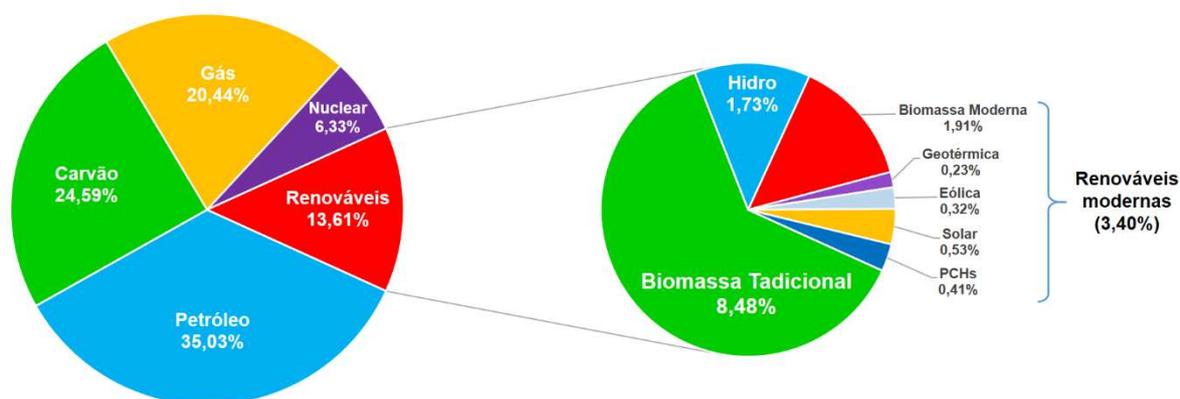


Figura 1: Oferta de energia primária no mundo em 2004. Adaptado de Goldemberg, 2007.^[61]

Observa-se, ainda na **Figura 1**, que a produção de energia proveniente de fontes renováveis representava 13,61% do total energético produzido em 2004. Dessa parcela, 8,48% da energia gerada era oriunda de biomassas tradicionais, utilizada de forma primitiva, não sustentável, pelas populações carentes da Ásia, África e parte da América Latina, que empregam a biomassa apenas no âmbito doméstico (aquecer ambientes e cozinhar). Apenas 1,91% era originada de formas modernas de obtenção

de energia a partir de biomassas, visando a geração de eletricidade, calor e produção de combustível líquido para transporte.^[61]

Nas últimas décadas, a humanidade passou a enfrentar um complexo problema energético. Por um lado, a evidente dependência de combustíveis fósseis por parte do sistema energético internacional, além da crescente demanda energética mundial, agravada pelo crescimento populacional e, por outro, pelos crescentes danos ambientais, especialmente a emissão de gases promotores do efeito estufa.^[61,62] Em decorrência dessa problemática, houve o aumento de iniciativas voltadas ao uso de energias renováveis visando minimizar a exploração desenfreada de reservas naturais, reduzir a instabilidade dos preços do petróleo, além de reduzir os danos ambientais decorrentes da produção energética.^[63,64] Dessa forma, a procura por combustíveis alternativos levou a um crescente interesse na energia proveniente de biomassas. Nesse contexto, as projeções para o futuro indicam um grande aumento na relevância da energia proveniente de biomassa, chegando a representar no final do século XXI de 10 a 20% de toda energia usada pela humanidade.^[65] Vale destacar que a produção primária terrestre anual sintetiza cerca de 120×10^{15} g de biomassa vegetal seca, correspondendo a $2,2 \times 10^{21}$ J de energia sendo armazenada. Enquanto isso, a demanda mundial de energia em 2010 foi de $5,5 \times 10^{20}$ J, prevendo-se um aumento para $6,6 \times 10^{20}$ J em 2020 e $8,6 \times 10^{20}$ J em 2040. Logo, a bioenergia capturada anualmente pelas plantas terrestres é de 3-4 vezes maior do que a demanda humana de energia.^[66]

Neste contexto energético, a biomassa pode ser compreendida como toda matéria orgânica, seja de origem animal, vegetal ou de micro-organismos, suscetível de ser transformada em energia.^[6] Esta pode ser classificada em 3 categorias, de acordo com a sua origem (**Figura 2**). Primeiramente, tem-se a biomassa oriunda de vegetais não lenhosos, que podem ser divididos em sacarídeos (cana de açúcar, beterraba, etc.), celulósicos (capim elefante, gramíneas, etc.), amiláceos (milho, mandioca, batata-doce, etc.), aquáticos (algas, microalgas, etc.) e oleaginosas (óleo de soja, óleo de girassol, óleo de mamona, etc.). Os vegetais lenhosos são aqueles que possuem madeira como tecido de suporte (eucalipto, acácia, etc.). Em seguida, tem-se os resíduos orgânicos, que podem ser agropecuários (dejetos de animais, palha, etc.), urbanos (lixo doméstico, lodo de esgoto, etc.) e agroindustriais (casca de arroz, serragem de madeira, resíduo do torrador de café - *silverskin*, borra de café,

etc.).^[5,18,67-75] Portanto, a biomassa apresenta-se como um recurso energético renovável fundamental, despontando entre as fontes de energia de menor custo.^[6,76]

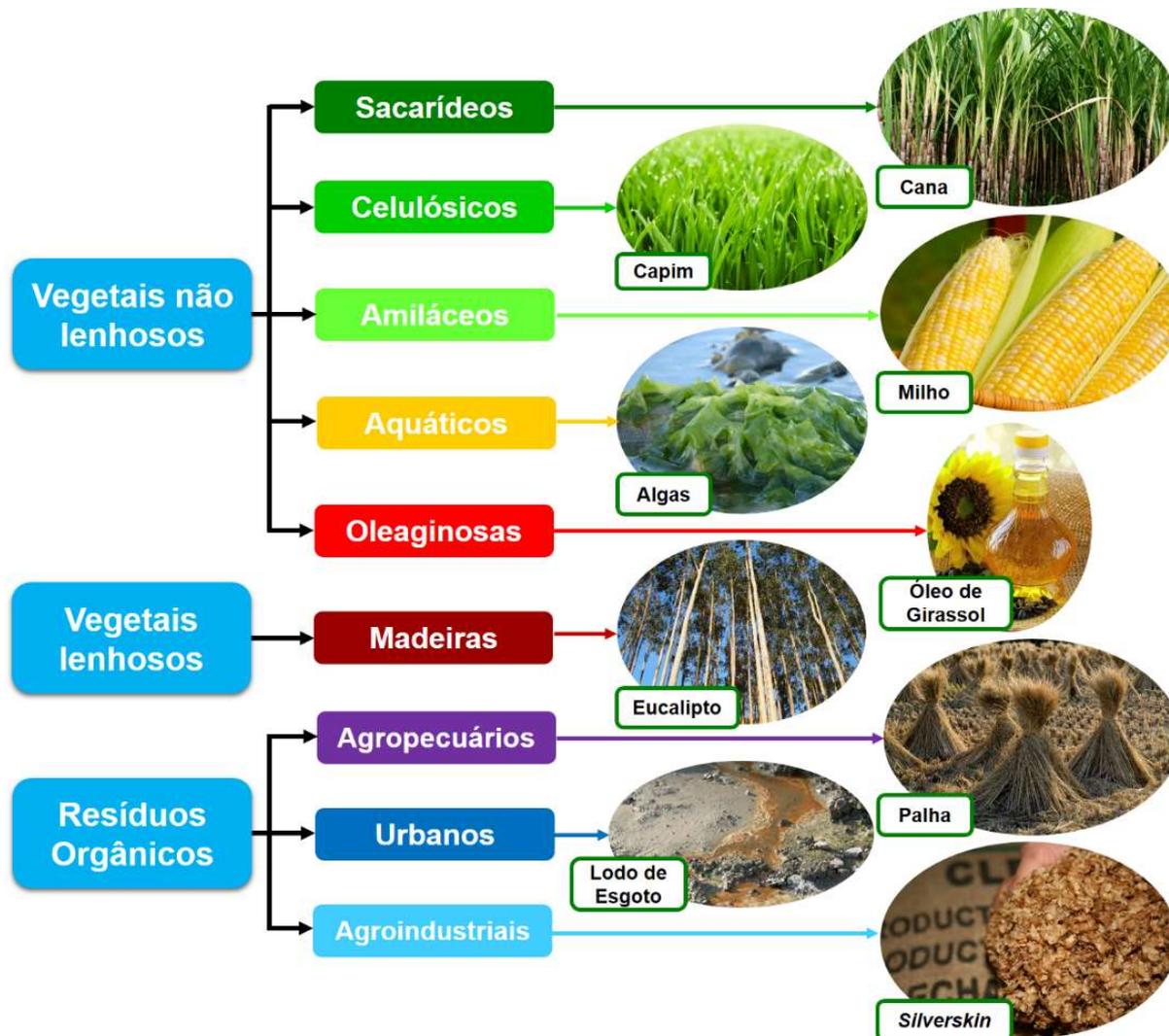


Figura 2: Tipos de biomassa para geração de energia.^[77]

Dentre as diversas vantagens na utilização de biomassa como fonte de energia destaca-se que, se forem mantidos os equilíbrios entre a sua produção e a sua utilização, é possível reduzir significativamente as emissões de gases relacionados ao efeito estufa, uma vez que o consumo de dióxido de carbono durante a fotossíntese acaba por reutilizar o carbono atmosférico oriundo de atividades antropogênicas.^[6] Além disso, os combustíveis obtidos a partir da biomassa têm um conteúdo insignificante de enxofre, não contribuindo para as emissões de dióxido de enxofre,

causador das chuvas ácidas. A energia obtida a partir da biomassa também pode gerar empregos e ajudar a revitalizar comunidades rurais.^[78] Outra vantagem evidente ao utilizar resíduos como fonte energética é a redução dos custos com a disposição destes, diminuindo em até 90% o seu volume.^[79,80] Destaca-se também que a conversão de biomassa em combustíveis e produtos químicos, como bio-plásticos, bio-fertilizantes e bio-poliésteres, pode compartilhar a demanda com os de origem petroquímica, evitando o esgotamento das reservas fósseis em diversas regiões do mundo, impulsionando a pesquisa e atividades socioeconômicas, principalmente em países onde os recursos petroquímicos são escassos e as fontes de biomassa são abundantes.

No que diz respeito ao cenário brasileiro, o país possui uma das maiores diversidades de biomassa do planeta, logo esta fonte energética seria o substituto natural do petróleo.^[81] Tendo em vista que 1 tonelada de biomassa corresponde a aproximadamente 2,9 barris de petróleo (valor calorífico médio do petróleo = 10000 kcal.kg⁻¹; biomassa base seca = 4000 kcal.kg⁻¹)^[82] e que, atualmente, o Brasil possui uma demanda de 3,2 milhões de barris de petróleo por dia^[83] e que o potencial de produção brasileiro de biomassa é da ordem de 21×10⁹ toneladas por ano,^[84] seria necessário menos de 2% da biomassa produzida anualmente no Brasil para substituir o petróleo. Portanto, isto não afetaria a produção de alimentos no país, nem implicaria na devastação ou em qualquer outra forma de agressão às florestas.^[85]

Atualmente, o Brasil conta com 518 usinas de geração de energia a partir de biomassas em operação, com uma potência total de aproximadamente 13.270 MW. Conforme pode ser observado na **Figura 3**, essas usinas operam principalmente a partir de resíduos como bagaço de cana de açúcar, seguidos de licor negro (resíduo da indústria do papel), resíduos de madeira, entre outros, como o capim elefante, o carvão vegetal, a casca de arroz, etc.^[86] Este segmento pode ser ainda muito mais bem explorado mediante a utilização de outras biomassas, necessitando, para tanto, de estudos de caracterização química.

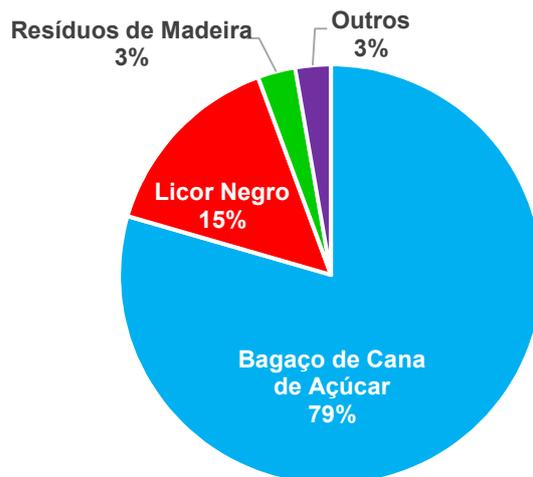


Figura 3: Percentual de potência fiscalizada pela agência nacional de energia elétrica (ANEEL) até o início de 2016 para cada tipo de biomassa utilizada na matriz energética brasileira.^[86]

Sendo o detentor de uma das maiores diversidades de biomassa do planeta, o Brasil possui diversas fontes promissoras, tais como: sementes, frutas, grãos, folhas e cascas.^[67] Além destes, os resíduos provenientes das atividades agroindustriais, agropecuárias, da exploração florestal e do processamento de madeira também podem ser utilizados. Não obstante, apenas uma parcela desses rejeitos é aproveitada, principalmente, como ração animal, produção de fertilizantes e biomassa utilizada para produção de energia. Biomassas como a palha de cana-de-açúcar, casca de arroz, semente de uva, caroço de pêssigo, fibra de coco, serragem de eucalipto, bagaço de laranja e *silverskin* são exemplos de resíduos oriundos de atividades agroindustriais que demandam um destino econômico e ambientalmente correto, para não se transformem em poluentes ambientais ou em desperdício de recursos por serem subutilizados.^[18,81,87,88]

A utilização eficaz de biomassas como fonte energética poderia assegurar e/ou manter a produção local de aquecimento, eletricidade e combustível, viabilizando o acesso da população a formas de energia mais modernas e mais limpas. A substituição de matérias-primas petroquímicas por fontes renováveis nas indústrias químicas, além de suprir às necessidades ambientais, aumentaria a confiança pública na mesma, atendendo também ao interesse em obter produtos inovadores que preservem a competitividade das indústrias químicas em uma economia globalizada. Finalmente, os subsídios para o desenvolvimento de bioprodutos encontram menos

restrições legislativas.^[89–95]

2.1.2. Composição da Biomassa

Em termos de composição, a biomassa de origem vegetal é composta majoritariamente por três biopolímeros naturais: a celulose, a hemicelulose e a lignina, além de quantidades minoritárias de outros componentes, tais como taninos, ácido graxos, resinas e sais inorgânicos.^[96–98] A quantidade relativa destes constituintes é dependente do tipo de biomassa.^[7]

2.1.2.1. Celulose

A celulose é o material orgânico mais abundante presente na biosfera, sendo encontrada em vegetais, em vários animais marinhos, e em algumas espécies de algas, fungos, bactérias e invertebrados.^[99,100] Além disso, trata-se do principal componente presente na biomassa oriunda de vegetais (40-80%), sendo responsável pela resistência da planta. A celulose consiste em um homopolímero natural e cristalino, cuja unidade de repetição básica consiste em duas unidades de anidroglicose, ligadas mediante ligações β -1,4-glicosídicas, formando a chamada unidade de celobiose (**Figura 4**).^[7] Cada cadeia apresenta geralmente 2500-5000 unidades monoméricas. Por apresentar ligações de hidrogênio intramolecular, trata-se de um polímero insolúvel em água e com características altamente cristalinas.^[7,101]

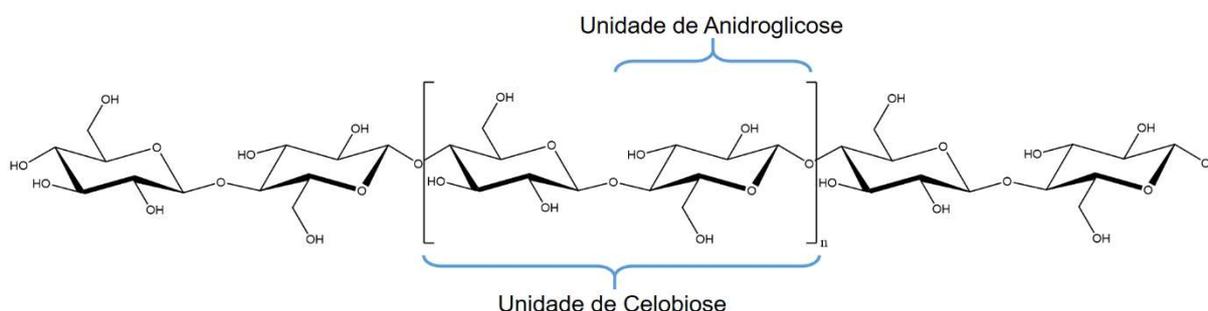


Figura 4: Estrutura da celulose, formada por unidades de celobiose. Adaptado de Pao, 2013.^[102]

A celulose é o componente oriundo da biomassa mais utilizado para fins tecnológicos. Sua principal aplicação surge mediante a hidrólise em meio ácido e posterior fermentação, a fim de obter etanol, utilizado como fonte energética. Este ainda pode sofrer diversos processos reacionais e ser convertido em diferentes matérias-primas, visando a obtenção de hidrocarbonetos lineares insaturados.^[103]

2.1.2.2. Hemicelulose

O segundo componente em maior quantidade na biomassa oriunda de vegetais é a hemicelulose, constituindo aproximadamente 15-30% dessa. Este constituinte da biomassa encontra-se intercalando as microfibrilas de celulose, impedindo que estas se toquem, promovendo elasticidade. Diferentemente da celulose, que é um polímero formado apenas de anidroglicose, a hemicelulose é um polissacarídeo ramificado, formado por polímeros de pentoses, geralmente D-xilose e a L-arabinose, e em menor quantidade, por hexoses (D-glicose, D-galactose, D-manose), ácidos glicurônico e manurônico, entre outros (**Figura 5**).^[7,62] Outras características apresentadas pela hemicelulose é sua estrutura amorfa, devido à sua natureza ramificada, e sua menor massa molecular quando comparada à celulose. O número de repetições dos monômeros sacarídeos na hemicelulose é aproximadamente 150, valor consideravelmente pequeno quando comparado à celulose, gerando um menor grau de polimerização.^[7,101] Assim como a celulose, a hemicelulose pode ser hidrolisada a açúcares, sendo esses fermentados a vários produtos, como o etanol, ou ser convertida quimicamente em outros produtos.^[104,105]

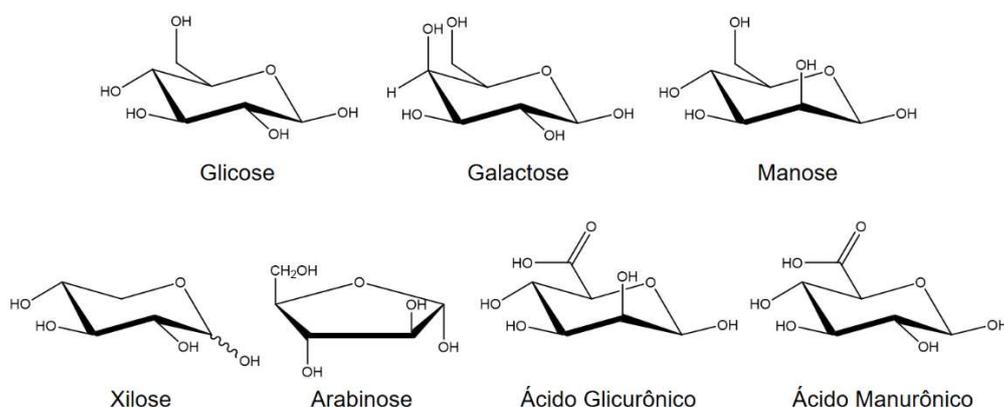


Figura 5: Alguns constituintes da hemicelulose. Adaptado de Mohan, 2006.^[7]

2.1.2.3. Lignina

O terceiro componente em maior quantidade na biomassa de origem vegetal é a lignina. Em biomassas resinosas, esse constituinte representa cerca de 23 a 33% de sua massa seca, enquanto que, em biomassas folhosas, cerca de 16 a 25%.^[106,107] Estruturalmente, a lignina apresenta-se como uma resina reticulada, amorfa e sem estrutura exata, apresentando assim, uma estrutura tridimensional complexa. Este copolímero natural é composto por um conjunto irregular de diversos grupos polifenólicos ligados via unidades hidróxi e metóxi substituídas. Os três precursores monoméricos da lignina são o álcool *p*-cumarílico, álcool coniferílico (guaiacila) e álcool sinapílico (siringila), também chamados de monoglicóis, que diferem entre si devido ao número de grupamentos metoxil ligados ao anel fenólico (**Figura 6**). Dessa forma, a lignina apresenta uma grande quantidade de ligações diferentes entre seus monômeros, ocorrendo uma alta variação em sua estrutura, a depender da biomassa utilizada.^[7,12,108] Além disso, 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 (**Figura 7**). Conseqüentemente, a principal função da lignina na planta é atuar como ligante na aglomeração dos componentes celulósicos e fibrosos, sendo responsável pela rigidez da parede celular em vegetais, por sua resistência ao impacto, compressão e dobra, atuando também como um escudo contra a destruição das fibras celulósicas pela ação microbiana ou fúngica.^[7,12,96,109] No que diz respeito a sua aplicação tecnológica, a lignina é utilizada na obtenção de fenóis, monômeros utilizados na produção de resinas fenol-formaldeído.^[84]

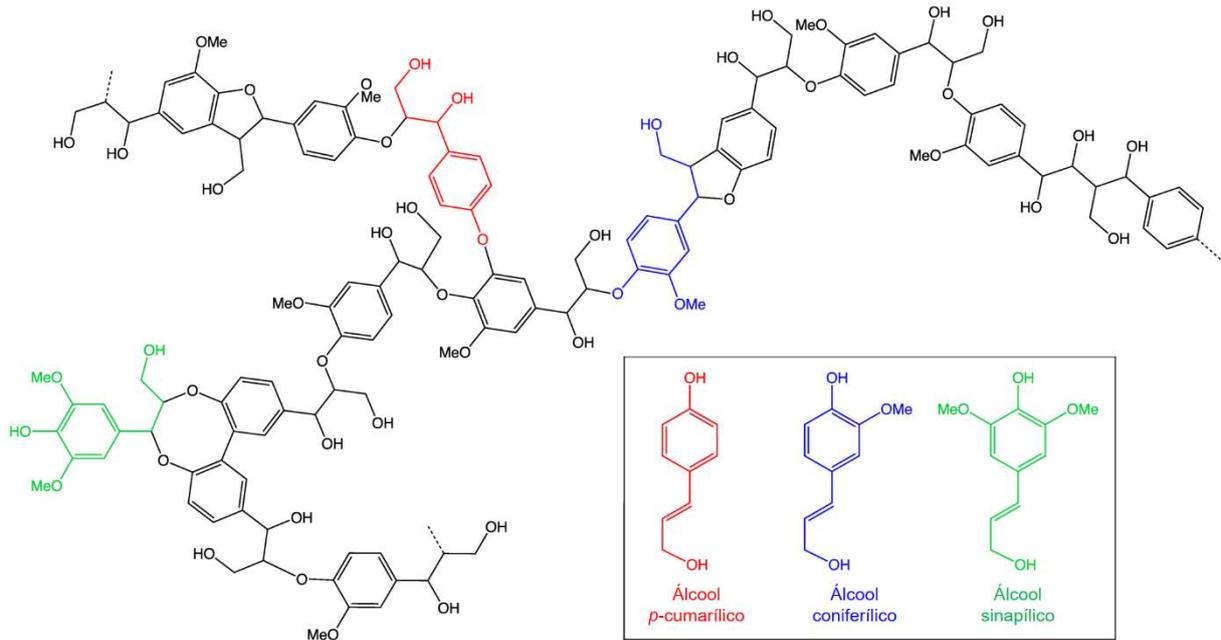


Figura 6: Estrutura da lignina com monômeros precursores em destaque. Adaptado de Mohan, 2006.^[7]

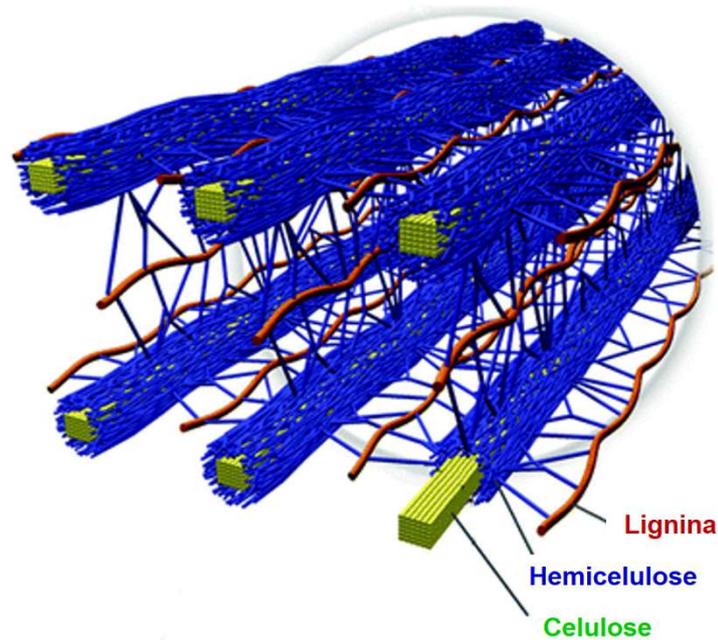


Figura 7: Representação do arranjo espacial da celulose, hemicelulose e lignina na parede celular de biomassa vegetal.^[110]

2.2. CONVERSÃO DA BIOMASSA

A biomassa pode ser convertida em diversos produtos, mediante processos biológicos, mecânicos e térmicos.^[111] A **Tabela 1** apresenta alguns dos principais produtos que podem ser obtidos no processamento da biomassa.

Tabela 1: Produtos majoritários obtidos mediante os processos de conversão da biomassa. Adaptado de Bridgwater, 2006.^[111]

Produtos	Processamento Biológico	Processamento Mecânico	Processamento Térmico
Combustíveis			
Aditivos	x	x	x
Álcoois	x		x
Carvão Vegetal			x
Diesel		x	
Fischer-Tropsch			x
Óleo Combustível			x
Gás	x		x
Gasolina			x
Hidrogênio	x		x
Químicos			
Acetona	x		
Carbono Ativado			x
Butanol	x		
Etanol	x		x
Fertilizantes	x		x
Química Fina	x	x	x
Aditivos Alimentares	x		x
Hidrogênio	x		x
Metano	x		x
Metanol			x
Resinas			x

O processamento biológico (catálise biológica) apresenta-se muito seletivo e produz um número discreto de produtos com elevado rendimento, tais como a produção de etanol, mediante a fermentação do açúcar, e de biogás, via digestão anaeróbica. Entretanto, essa conversão requer uma matéria-prima que contenha

açúcares ou carboidratos e um teor de água superior a 40%.^[112] Já os processos mecânicos incluem procedimentos como a compactação de resíduos, a moagem e a extração mecânica do óleo em filtro prensa. Por fim, as conversões térmicas, são mais adequados para biomassa seca (teor de umidade < 10%), que é rica em lignina (esta substância é menos adequada para conversão bioquímica, uma vez que é dificilmente quebrada mediante atividades enzimáticas), tal como a madeira e resíduos agrícolas. Além disso, fornecem múltiplos produtos em um pequeno tempo de reação, sendo utilizados frequentemente catalisadores inorgânicos para aumentar a qualidade destes.^[13,111–114] Dentre os processos térmicos estão a combustão, gaseificação e pirólise. A **Figura 8** resume seus produtos e aplicações.

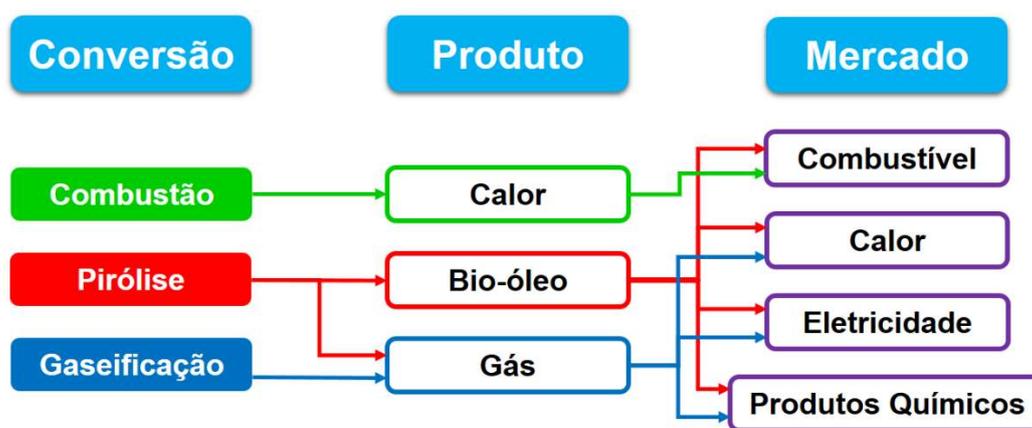


Figura 8: Processos térmicos de conversão da biomassa, seus produtos e aplicações. Adaptado de Bridgwater, 2011.^[13]

Nesta revisão, será dada ênfase apenas à pirólise, uma vez que é a conversão utilizada neste estudo.

2.2.1. Pirólise

De maneira geral, a pirólise pode ser compreendida como um processo físico-químico, no qual ocorre a decomposição térmica de uma determinada matéria-prima na ausência de oxigênio, ou em uma atmosfera com baixa concentração deste gás, na qual não ocorra combustão.^[7,17] Esse processo tem por finalidade a degradação de compostos de elevada massa molecular, formando espécies menores e de apreciável valor econômico.^[115,116]

O processo de pirólise pode ser compreendido nas seguintes etapas: (I) secagem da biomassa, geralmente a um teor de umidade abaixo de 10%, tendo em vista minimizar a quantidade de água no produto final; (II) moagem da biomassa, reduzindo o tamanho das partículas; (III) reação de pirólise propriamente dita e (IV) condensação, ocorrendo a formação e separação dos produtos sólidos, líquidos e gasosos.^[117,118]

Como supracitado, os produtos gerados no processo pirolítico consistem em: um resíduo sólido rico em carbono fixo (carvão), sílica e cinzas, cujos principais componentes minerais são cálcio (0,2%), potássio (0,1%), magnésio (0,04%), fósforo (0,02%) e sódio (0,015%),^[7,96] podendo ser destinado para a utilização direta como combustível ou precursor para a produção de carvão ativado, ou ainda, utilizar as cinzas como adsorventes ou em material cerâmico;^[13,119–121] uma fração volátil composta de gases, constituído predominantemente de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrocarbonetos leves, possuindo, desse modo, um elevado poder calorífico, suficiente para suprir as necessidades de energia da própria planta de pirólise, ou ser utilizada em motores de combustão, turbinas a gás e dispositivos operacionais;^[9,13,78] e vapores orgânicos condensáveis, que originam um líquido pirolenhoso de coloração escura, altamente oxigenado, constituído de moléculas resultantes do processo de despolimerização e posteriores reações de rearranjo e eliminação, chamado de bio-óleo.^[30,75,122–124] Esse produto líquido tem grande potencial para ser utilizado como substituto/aditivo do óleo combustível ou ser refinado para gerar derivados de uso mais nobre.^[75,125] Cabe ressaltar que esses produtos sempre são produzidos, mas as proporções podem ser variadas ajustando-se as condições operacionais do processo de pirólise, tais como:

a) Temperatura final de pirólise: o aumento da temperatura favorece a formação do produto gasoso, uma vez que é fornecida uma maior quantidade de energia para o craqueamento da matéria orgânica, ou seja, a fragmentação das cadeias poliméricas presentes na biomassa, produzindo compostos de menor massa molecular.^[17] Esse processo geralmente ocorre em temperaturas entre 200 e 500 °C.

b) Fluxo de gás inerte: uma vez que esse parâmetro está relacionado com o tempo em que os vapores ficam em contato com o condensador, quanto mais elevado for fluxo de gás inerte, maior será a quantidade de gases no produto final da pirólise. Cabe ressaltar que fluxos muito altos podem provocar a perda de compostos e/ou

carreamento de partículas de material sólido pelo gás de arraste. Portanto, esse parâmetro deve ser otimizado de acordo com o tipo e dimensões do reator.^[126]

c) Taxa de aquecimento: Operando-se a baixas taxas de aquecimento (inferiores a 10 °C.min⁻¹), ocorrem apenas a quebra das ligações químicas mais fracas, enquanto muitas outras permanecem estáveis, logo a estrutura do polímero é pouco afetada, favorecendo as reações de rearranjo, inibindo a formação de compostos voláteis. Contudo, a utilização de elevadas taxas de aquecimento (superior a 100 °C.min⁻¹), favorece a quebra simultânea de diversas ligações químicas, favorecendo a liberação de compostos voláteis.^[126]

De acordo com esses parâmetros, a pirólise pode ser classificada como lenta, convencional, rápida, *flash*, ultrarrápida, ou a vácuo,^[112,127,128] sendo que, em cada uma destas, é possível utilizar também reatores de leito fixo ou fluidizado.^[129,130] Na **Tabela 2** pode-se observar alguns tipos de pirólise com suas respectivas condições operacionais típicas.

Tabela II: Tipos de pirólise com condições operacionais típicas e produtos majoritários. Adaptado de Mohan, 2006 e Huber, 2006.^[1,7]

Pirólise	Tempo de Residência	Temperatura (°C)	Taxa de Aquecimento	Produtos Majoritários
Lenta (Carbonização)	Horas/dias	300-500	Muito baixa	Carvão
Convencional	5-30 min	400-600	Baixa	Bio-óleo, carvão e gases
Rápida	0,5 – 5 s	400-650	Alta	Bio-óleo
<i>Flash</i>				
-Líquidos	<1 s	400-650	Alta	-Bio-óleo
-Gases	<1 s	>650	Alta	-Químicos e gases
Ultrarrápida	<0,5 s	1000	Muito Rápida	Químicos
Vácuo	2 -30 s	400	Média	Bio-óleo

Quando, por exemplo, o objetivo é a obtenção de maiores rendimentos do produto sólido, utiliza-se a pirólise lenta, também chamada de carbonização, na qual são utilizadas menores temperaturas de pirólise (~400 °C), baixas taxas de aquecimento e longos tempos de reação, que podem variar de algumas horas a dias.^[7,13,17,118] Contudo, quando deseja-se favorecer a formação de gases, opta-se

pela pirólise tipo gaseificação, que utiliza altas temperaturas e longo tempo de residência.^[1,13]

A pirólise rápida, que ocorre a altas temperaturas (450 a 700°C), tem por finalidade produzir uma maior quantidade de produtos líquidos mediante a condensação de vapores orgânicos, obtendo uma menor quantidade de carvão, cinzas e compostos voláteis. Logo, o principal objetivo da pirólise rápida é evitar a decomposição primária dos produtos em pequenas moléculas de gás não condensável, além de evitar que sejam recombinados e polimerizados em carvão, uma vez que alguns compostos, como os açúcares, podem ser facilmente repolimerizados, aumentando o rendimento deste.^[4] Sendo assim, temperaturas moderadas e baixo tempo de residência dos gases favorecem a produção de bio-óleo.^[13] A distribuição típica dos rendimentos do bio-óleo, dos gases e do carvão, em função da temperatura na pirólise rápida da madeira pode ser observada na **Figura 9**. O rendimento de bio-óleo, atinge um máximo em temperaturas em torno de 500 °C, enquanto que o rendimento de gás aumenta e o de carvão vegetal diminui com a elevação da temperatura.^[111]

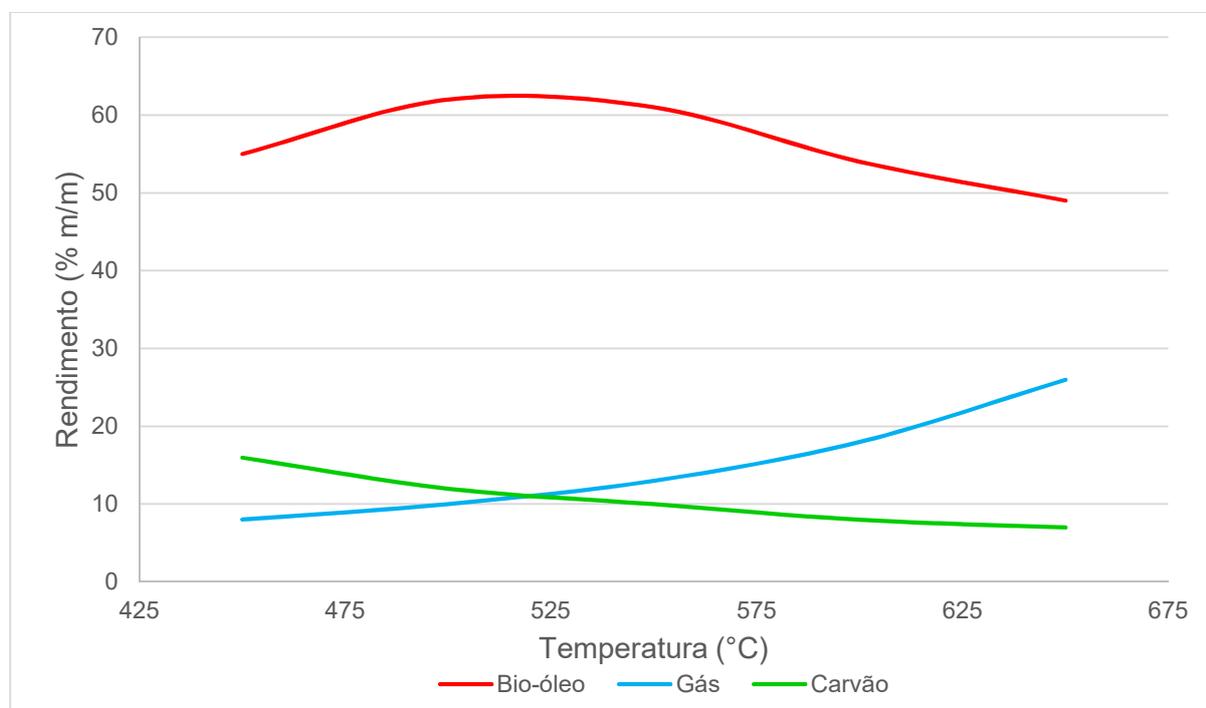


Figura 9: Rendimentos típicos (% m/m) em base seca de bio-óleo, gás e carvão, obtidos por pirólise rápida da madeira em função da temperatura. Adaptado de Bridgwater, 2006.^[111]

Um dos principais parâmetros que devem ser considerados no processo de pirólise é o tipo de reator utilizado.^[7,17,118] Logo, inúmeros reatores têm sido desenvolvidos para obtenção de produtos com maiores rendimentos e qualidade, sendo que cada tipo de reator apresenta características específicas.^[17]

Dentre os reatores que apresentam ampla utilização nos estudos referentes à pirólise de biomassa pode-se citar o de leito fixo^[8,10,131–133] e o de leito fluidizado.^[8,14,134] O primeiro apresenta-se como um reator simples de projetar em comparação com outros modelos, sendo considerados apropriados principalmente para utilização em pequena escala. É constituído de estruturas tubulares de aço inox ou quartzo e pode ser suportado por um forno ou grelha enquanto dá-se o aquecimento controlado do sistema. O gás de arraste atravessa o compartimento onde se encontra a biomassa (em estado estacionário), carreando os produtos para fora do leito de reação, durante o processo de pirólise. Vale ressaltar que a seleção do fluxo ótimo do gás de arraste deve levar em consideração o tempo de permanência dos vapores na zona de aquecimento, o processo de secagem, a granulometria e o tempo de resfriamento da biomassa.^[17,135,136]

Em contrapartida, o reator de leito fluidizado apresenta-se ideal para a técnica de pirólise rápida, pois consegue atingir os requisitos necessários para esta técnica. Neste sistema, a biomassa devidamente triturada e seca é introduzida no reator, sendo que, na zona de aquecimento, esta permanece em um movimento contínuo promovido pelo fluxo do gás de arraste (condição necessária para que o leito seja considerado fluidizado). Por conseguinte, o reator mantém-se com baixo teor de oxigênio mediante o fluxo de um gás de arraste inerte e é aquecido a altas temperaturas (500 - 900 °C) utilizando-se taxas de aquecimento entre 100 e 500 °C.min⁻¹. Logo, esse reator apresenta um bom contato gás-sólido, além de transferência de calor, controle de temperatura e capacidade de armazenamento de calor apreciáveis. Estas condições favorecem a produção de um bio-óleo com boa qualidade, minimizando reações secundárias e potencializando a formação desse produto.^[13,17,118,137]

Além do tipo de reator, outro fator que influencia significativamente na constituição e no rendimento dos produtos de pirólise é composição da biomassa utilizada no processo de pirólise. Biomassas que apresentam em sua constituição

maiores teores de lignina podem levar a maiores rendimentos do produto líquido. Além disso, fatores como teor de cinzas, material volátil, umidade e carbono fixo também devem ser considerados. De modo geral, biomassas que apresentam elevado teor de material volátil produzem quantidades elevadas de bio-óleo e gases, enquanto que, em contrapartida, teores elevados de carbono fixo elevam a quantidade de produto sólido formado. Por fim, maiores teores de umidade na biomassa elevam o rendimento de água condensada no bio-óleo resultante.^[17]

As reações químicas envolvidas no processo de pirólise são muito complexas, sendo dependentes da transferência de calor e massa. Estudos prévios mostram que a pirólise da biomassa pode ser dividida em quatro estágios: remoção da umidade; decomposição da hemicelulose; decomposição da celulose e decomposição da lignina. Sendo assim, o conhecimento das características de pirólise dos três componentes principais da biomassa é fundamental para uma melhor compreensão da sua conversão termoquímica.^[138,139]

Neste contexto, os polissacarídeos celulose e hemicelulose são mais facilmente degradados termicamente, enquanto que a lignina, por ser estruturalmente rica em anéis aromáticos, possui uma maior estabilidade térmica.^[139,140] Produtos primários da decomposição da celulose, como o levoglucosano, também possuem maiores reatividades, sendo mais facilmente degradados em espécies menores, do que os produtos derivados da lignina, como o guaiacol e o siringol, que são menos suscetíveis às reações secundárias.^[140]

As principais reações que ocorrem com a celulose são: (I) a desidratação, que predomina em baixas temperaturas (<350 °C) e lentas taxas de aquecimento, gerando carvão, gases e água; (II) a despolimerização, que ocorre predominantemente em temperaturas 300 e 450 °C, originando levoglucosano (1,6-anidro-β-D-glicopiranosose ou 1,6-anidro-D-glicose) e outros anidroaçúcares primários; e (III) a fragmentação, que predomina em temperaturas elevadas (aproximadamente 600 °C), formando hidroxiacetaldeído, além de outros compostos carbonilados, ácidos e álcoois. Assim como a celulose, a hemicelulose decompõe-se por desidratação, produzindo fragmentos de anidridos, ácidos solúveis, carvão, gases e água, e por despolimerização, produzindo compostos orgânicos voláteis, levoglucosano e outros anidrohexases, levoglucosenona e furanos. Na **Figura 10** está representado um

esquema de formação de alguns dos principais compostos durante a pirólise da celulose e da hemicelulose.

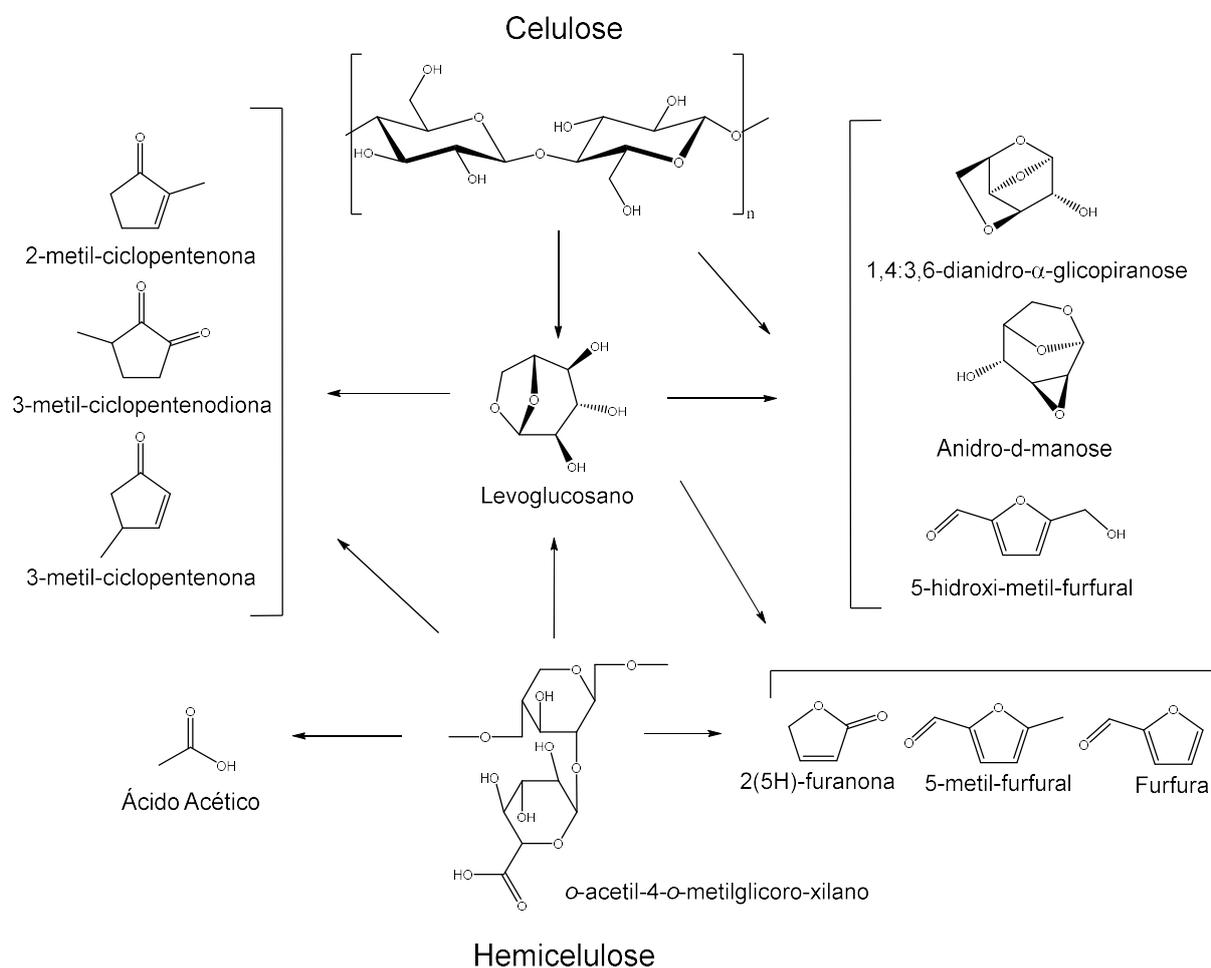


Figura 10: Rotas de obtenção de alguns produtos oriundos do processo de pirólise da celulose e hemicelulose.^[112,140-142]

No entanto o produto majoritário da decomposição térmica da biomassa é o ácido acético, formado mediante a eliminação do grupo acetila, ligado originalmente a unidades de xilose e arabinose da hemicelulose. Além disso, ocorre a formação de furfural pela desidratação da xilose, de ácido fórmico a partir de grupos carboxílicos do ácido urônico, e de metanol a partir de grupos metoxilas também do ácido urônico.^[142]

A pirólise da lignina produz diversos produtos, tais como catecóis, vanilinas e carboidratos aromáticos. Os produtos da degradação térmica da lignina são formados em temperaturas mais elevadas, porém em temperaturas acima de 700 °C podem se

decompor em vapores.^[112] Em temperaturas mais elevadas, ocorre a formação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), como pireno, fenantreno, antraceno e naftaleno.^[79] Vale ressaltar ainda que a lignina é o principal componente responsável pela formação do carvão residual do processo.^[141,143] Na **Figura 11** está representado um esquema de formação de alguns dos principais compostos formados durante a pirólise da lignina.

A ordem das reações que ocorrem na pirólise de biomassa, bem como o rendimento dos compostos obtidos, depende dos parâmetros do processo. Logo, o estudo destas reações e o efeito desses parâmetros são imprescindíveis para se obter altos rendimentos dos produtos desejados e evitar reações secundárias.^[112]

Dessa forma, o produto de maior interesse no processo de pirólise é o bio-óleo, uma vez que é a partir deste que vários derivados podem ser obtidos, devido aos inúmeros compostos presentes em sua constituição.^[144,145]

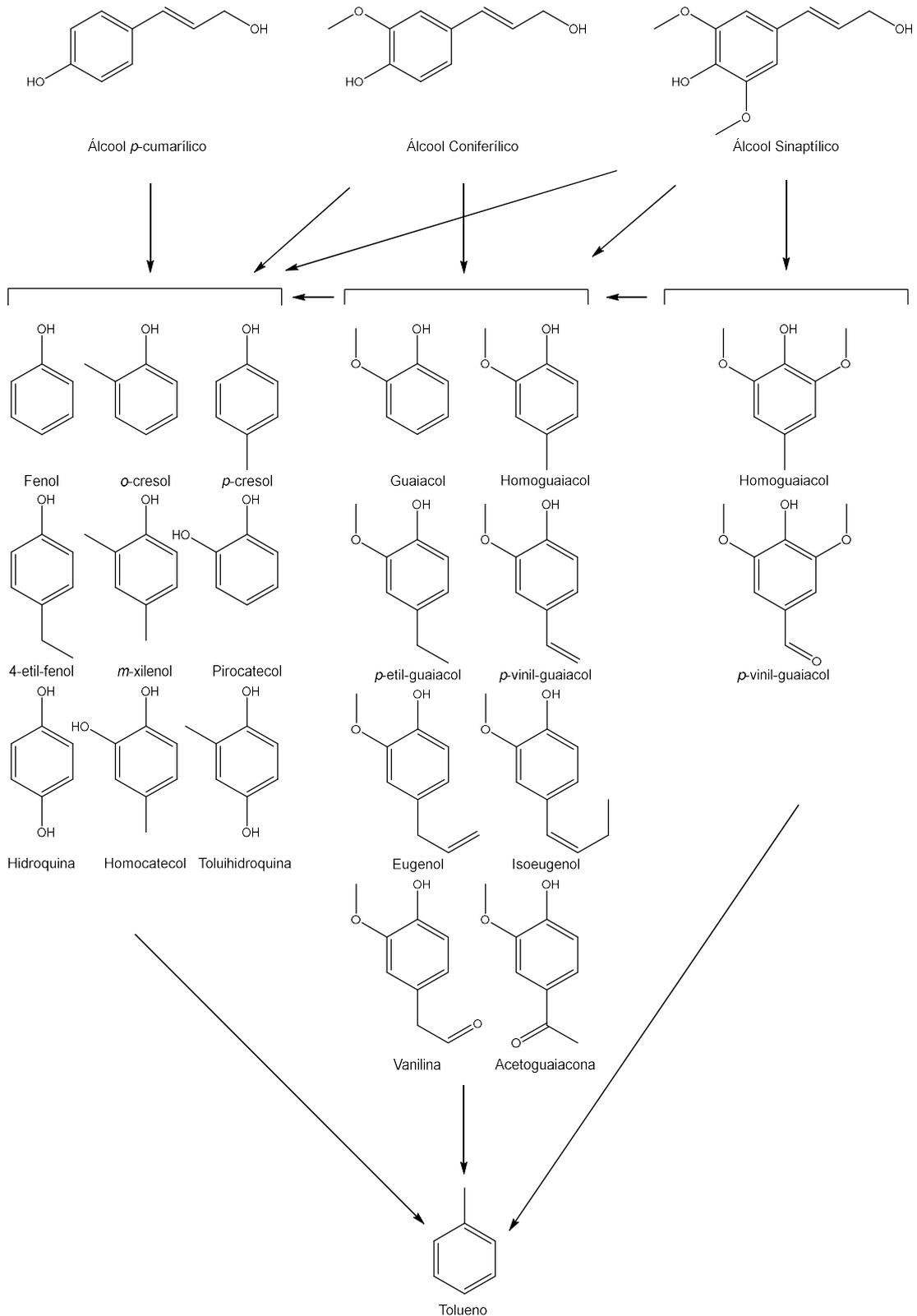


Figura 11: Rotas de obtenção de alguns produtos oriundos do processo de pirólise da lignina.^[143]

2.2.1.1. Bio-óleo

O bio-óleo, também conhecido como óleo de pirólise, bio-óleo bruto, alcatrão pirolítico, alcatrão pirolenhoso, licor pirolenhoso, líquido de madeira, óleo de madeira, condensado da fumaça e destilado da madeira, é um líquido de coloração marrom escura e odor característico de fumaça com composição elementar próxima à da biomassa. Apresenta-se como uma mistura complexa de compostos oxigenados, contendo diversos grupos funcionais, tais como carboxilas, carbonilas e hidroxilas, com uma quantidade significativa de água, oriunda da umidade da biomassa e das reações do processo de pirólise, podendo conter ainda pequenas partículas de carvão e metais alcalinos dissolvidos oriundos das cinzas. De modo geral, o bio-óleo pode ser considerado uma microemulsão, na qual a fase contínua é uma solução aquosa dos produtos da fragmentação da celulose e hemicelulose que estabiliza a fase descontínua, que são as macromoléculas de lignina pirolítica.^[13,117,120]

A literatura tem registrado que o bio-óleo pode conter cerca de 400 compostos químicos diferentes. Nesse contexto, os compostos orgânicos típicos de bio-óleos (**Figura 12**) consistem em ácidos (acético, propanoico), ésteres (metanoato de metila, butirólactona), álcoois (metanol, etileno glicol, etanol), cetonas (acetona), aldeídos (acetaldeído, formaldeído, etanodial), oxigenados diversos (2-hidróxi-acetaldeído, 1-hidróxi-2-propanona), açúcares (1,6-anidroglicose, frutose), furanos (furfural, 5-hidróximetilfurfural), fenóis (fenol, benzenodiol, metilfenol, dimetilfenol), guaiacóis (isoeugenol, eugenol, 4-metilguaiacol), e siringóis (2,6-dimetóxi-fenol, siringaldeído, propilsiringol). Logo, o bio-óleo apresenta moléculas de diferentes tamanhos resultantes da série de reações de despolimerização e fragmentação dos três principais constituintes da biomassa (celulose, hemicelulose e a lignina).^[130,146] Os compostos oxigenados diversos, açúcares e furanos são produtos primários da pirólise da celulose e da hemicelulose, sendo que os ésteres, ácidos, álcoois, cetonas e aldeídos são formados pela decomposição desses produtos. Já os fenóis, guaiacóis e siringóis são formados a partir da fragmentação da lignina.^[1]

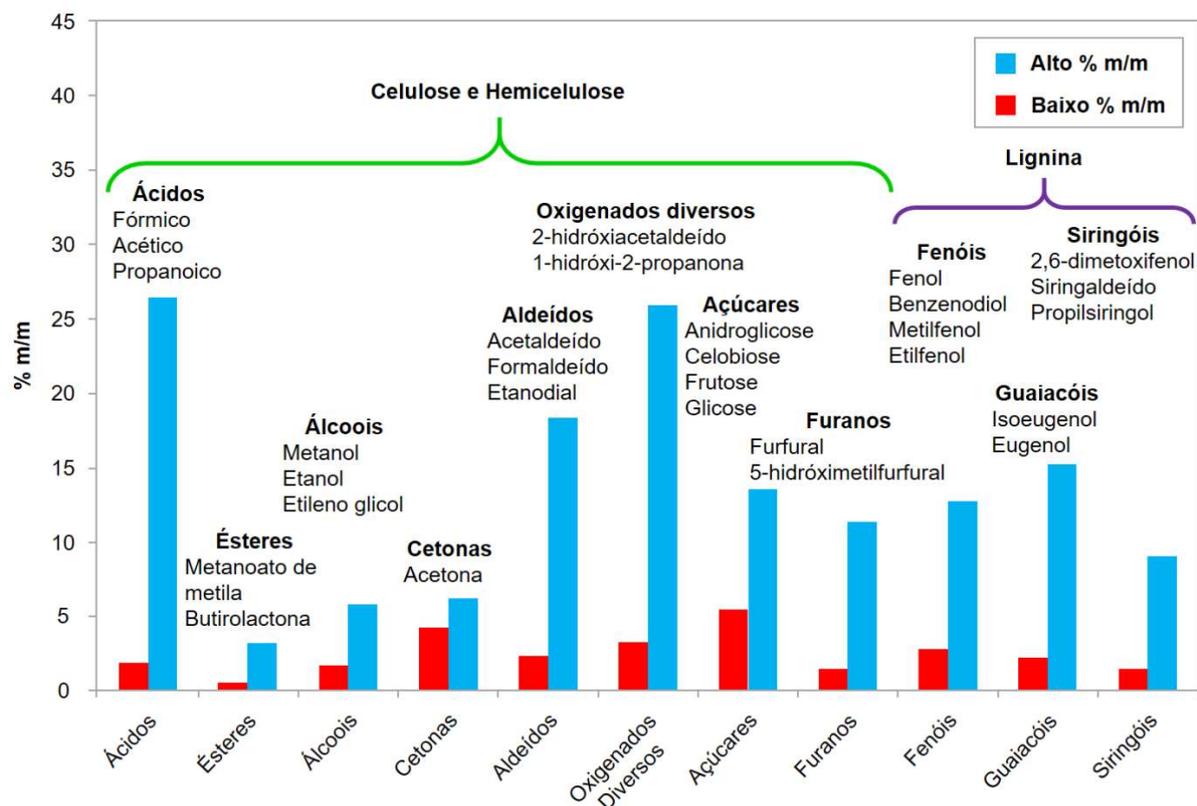


Figura 12: Composição orgânica típica de bio-óleos. O gráfico apresenta os compostos mais abundantes de cada classe e de quais componentes da biomassa são oriundas.^[147]

Contudo, cabe destacar que a composição química do bio-óleo depende do tipo de biomassa, das condições de processo, ou seja, dos parâmetros empregados na pirólise (temperatura, taxa de aquecimento e tempo de permanência), da presença de catalisadores no processo de pirólise, do tipo de equipamento utilizado e da eficiência na separação do carvão e na condensação dos gases.^[114,148] Por conseguinte, é possível manipular a composição química do bio-óleo alterando-se as condições do processo de pirólise. A temperatura final utilizada no processo de pirólise, por exemplo, é um dos fatores que influenciam na composição do bio-óleo, sendo que, temperaturas finais de aproximadamente 400 °C favorecem a produção de um bio-óleo como uma mistura de compostos oxigenados, enquanto que em temperaturas em torno de 500 °C são obtidos maiores quantidades de metoxifenóis e, em temperaturas finais próximas a 600 °C tem-se a formação de uma quantidade mais elevada de alquilfenóis. Já temperaturas finais elevadas (800 °C a 900 °C) favorecem reações de desidrogenação/aromatização, conduzindo a um maior teor de HPA's.

Desse modo, a utilização de maiores temperaturas de pirólise pode resultar em bio-óleos com maiores teores de carbono (maiores relações C/H).^[7]

Apesar do bio-óleo apresentar um significativo potencial para ser usado como biocombustível e material de partida para obtenção de produtos químicos, sua aplicabilidade está condicionada à sua composição.^[116,149] Uma vez que a constituição química do bio-óleo aproxima-se da composição elementar da biomassa original, significativas diferenças são observadas em relação aos óleos derivados do petróleo.^[118] A **Tabela 3** apresenta as propriedades físicas comumente encontradas em bio-óleos.

Tabela III: Valores das propriedades físicas comumente encontradas em bio-óleos.^[7,13,16,118]

Propriedades	Valores típicos	
	Bio-óleo	Óleo combustível pesado
Teor de água (% m/m)	15-30	0,1
pH	2,8-4,0	-
Densidade (kg.L ⁻¹)	1,20	0,94
Composição elementar (% m/m)		
C	55-64	85
H	5-8	11
O	27-40	1,0
N	0,05-1	0,3
Cinzas (%)	0,03-0,3	0,1
Poder calorífico (MJ.kg ⁻¹)	16-26	40
Viscosidade a 40 °C e 25% de água (cP)	40	180
Sólidos (% m/m)	0,2-1,0	1

C (carbono); H (hidrogênio); O (oxigênio); N (nitrogênio).

O teor de água no bio-óleo varia de 15 a 30%, sendo que essa quantidade depende da biomassa utilizada e das condições de pirólise, uma vez que esta é oriunda da umidade da biomassa e das reações de desidratação que ocorrem durante o processo de pirólise.^[150-152] Dependendo do tipo de biomassa e das condições do processo, a razão entre óleo e fase aquosa pode variar entre 50:50 e 30:70, sendo que a presença destas duas fases pode dificultar a aplicação do bio-óleo. Esse elevado teor de água pode acarretar em dificuldades na ignição em motores a diesel, uma vez que reduz a taxa de vaporização do óleo, dificultando sua aplicação direta

como combustível.^[153] Entretanto, a secagem da biomassa antes da realização da pirólise é geralmente suficiente para reduzir este problema.^[4]

O bio-óleo geralmente apresenta baixos valores de pH, em torno de 2,8 a 4,0, devido à presença de ácidos orgânicos em sua composição, principalmente o acético e o fórmico.^[152] Esta acidez constitui um problema, uma vez que implica em condições adversas para os equipamentos utilizados no armazenamento, transporte, e processamento do produto.^[152,154]

O teor de cinzas presente no bio-óleo também pode causar problemas em algumas aplicações, uma vez que as cinzas apresentam metais alcalinos em sua composição, como potássio e sódio, que são responsáveis pela corrosão severa de turbinas e deposição de sólidos nas superfícies de aquecimento durante a combustão.^[153,155]

O teor de oxigênio nos bio-óleos, geralmente, gira em torno de 27 a 40% em peso. Contudo, esse valor depende, principalmente, do tipo de biomassa utilizada, dos parâmetros do processo de pirólise, como temperatura, tempo de residência, e taxas de aquecimento, e das condições de armazenamento do bio-óleo.^[150,152,156] Essa elevada concentração de oxigênio implica em uma baixa densidade energética (taxa de aquecimento), chegando a ser inferior a 50% do valor para os óleos convencionais, além de provocar a imiscibilidade do bio-óleo com hidrocarbonetos, sendo este somente miscível em solventes polares, como metanol e acetona.^[150,154] Além disso, a presença de compostos orgânicos oxigenados altamente reativos, como cetonas, aldeídos e ácidos orgânicos, implica em uma instabilidade na composição do bio-óleo, uma vez que estes compostos podem sofrer reações e formar éteres, acetais ou hemiacetais.^[150,157] Tais reações podem elevar efetivamente a massa molecular do óleo, seu teor de água e sua viscosidade, resultando em um óleo de baixa qualidade e que, quando armazenado, resulta em separação de fases. Entretanto, a adição de solventes polares, como metanol ou acetona, pode reduzir de forma significativa a viscosidade do bio-óleo.^[150]

Dessa forma, o bio-óleo bruto deve ser melhorado quimicamente (*upgrading*) antes de ser destinado ao uso como combustível, mediante processos como a hidroxigenação, hidrocraqueamento, descarboxilação ou descarboxilação, visando reduzir os teores de oxigênio, uma vez que este é o principal fator desfavorável na utilização do bio-óleo para fins energéticos.^[152] Outra alternativa de

upgrading do bio-óleo é a pirólise catalítica, que pode ser realizada em reator de leito fixo ou fluidizado com fluxo de nitrogênio, utilizando-se zeólitas, alumina ou cobre como catalisadores.^[154] Entretanto, a aplicação direta do bio-óleo como combustível tem tido sucesso em algumas áreas, como na utilização em caldeiras industriais e turbinas a gás, por exemplo, visando a geração de calor e eletricidade.^[118,158]

Ainda de forma direta, o bio-óleo pode ser utilizado como fertilizante orgânico, mediante o aquecimento com materiais que possuam o grupamento NH₂, como amônia e ureia, que incorpora cerca de 10% de nitrogênio na matriz orgânica do bio-óleo, produzindo aminas estáveis, não tóxicas para as plantas. Esse fertilizante obtido a partir do bio-óleo possui propriedades desejáveis, como biodegradabilidade e lenta liberação de nitrogênio no solo.^[159] Outra forma de utilização direta do bio-óleo é o uso como alternativa ao creosoto (preservativo de madeira), uma vez que alguns compostos presentes no bio-óleo possuem atividade inseticida e fungicida.^[160] Além disso, bio-óleos oriundo de resíduos de madeira podem ser comercialmente aplicados na defumação de alimentos.^[4]

Entretanto, uma das vertentes promissoras, no que tange a aplicação do bio-óleo, é a obtenção de insumos químicos, mediante processos de extração e isolamento de compostos presentes nos bio-óleos.^[158] Para a recuperação desses compostos químicos é possível utilizar técnicas de separação convencionais, tais como a extração com solvente, a cromatografia em coluna, e a destilação. Os solventes utilizados comumente para a extração de compostos de interesse do bio-óleo incluem água, álcoois, acetato de etila, hidrocarbonetos, tais como tolueno e soluções de *n*-hexano, éteres, cetonas, diclorometano e soluções alcalinas.^[151] O bio-óleo fracionado poder ser utilizado para a obtenção de diversos produtos de interesse comercial, como por exemplo, abrasivos, elementos filtrantes, separadores de bateria, componentes elétricos, refratários, colas para madeira, tintas, vernizes, esmaltes, entre outros.^[114] Considerando sua fração fenólica, o bio-óleo apresenta-se como uma alternativa ao fenol petroquímico na produção de resinas fenólicas (fenol-formaldeído) ou ainda, pode ser utilizado na indústria farmacêutica, de alimentos ou química fina.^[151,161]

Como supracitado, além da fase orgânica, que apresenta maior valor econômico, o bio-óleo possui uma fase aquosa, geralmente contendo compostos de baixo peso molecular e de maior polaridade, tais como o levoglucosano e outros

anidroaçúcares (pentoses e hexoses), derivados de furano, ácidos orgânicos de baixo peso molecular, hidroxiacetona, hidroxiacetaldeído, furfural, e guaiacóis em menores quantidades.^[162-166]

Embora a fase aquosa do bio-óleo não possa ser descartada diretamente como água residual, uma vez que alguns compostos podem estar acima dos limites permitidos, diferentes processos podem ser aplicados para o tratamento das águas residuais, tanto em conjunto com o processo de pirólise, quanto posteriormente, em uma estação de tratamento de águas residuais.^[123,167] Uma alternativa de aproveitamento dessa fase aquosa é efetuar a sua recirculação no processo de pirólise, removendo, desse modo, os compostos de alto valor agregado presentes na mesma, tais como fenóis, aumentando o rendimento do bio-óleo.^[166]

Nesse contexto, diversos estudos vêm sendo realizados acerca de tratamentos da fase aquosa e a aplicação de seus componentes como matéria-prima industrial. Processos de *upgrading* da fase aquosa, como a hidroxigenação moderada e o craqueamento catalítico, por exemplo, promovem a produção de hidrogênio, hidrocarbonetos, álcoois e olefinas.^[165,168,169]

Os açúcares presentes na fase aquosa, tais como o levoglucosano, as hexoses e as pentoses, são reconhecidos pela sua importância na produção de derivados de furano com valor agregado, como o furfural e o 5-(hidroximetil)-furfural. Estes compostos, além do álcool furfúrico, podem ser obtidos mediante reações de desidratação de carboidratos, como a glicose, a frutose, a maltose, a celobiose, a celulose e a amilose, melhorando a perspectiva econômica para utilização da fase aquosa, uma vez que podem ser convertidos em uma grande variedade de produtos químicos, tais como aditivos de combustíveis e polímeros de base biológica.^[162,170] Os açúcares também podem ser utilizados para a obtenção de biocombustíveis de segunda geração mediante processos fermentativos, tornando-se um possível substituinte para o bioetanol produzido de cana-de-açúcar.^[24,171] Vale destacar que o açúcar levoglucosano apresenta potencial para utilização em fármacos, surfactantes, polímeros biodegradáveis, entre outras utilizações, além de apresentar um valor elevado no mercado.^[118,172]

Em contrapartida à acidez da fase aquosa, que pode provocar a corrosão em equipamentos feitos de materiais de baixa qualidade (por exemplo aço carbono), os ácidos orgânicos também podem ser subprodutos valiosos, podendo ser utilizados na

indústria como solventes e conservantes.^[170] O ácido acético, por exemplo, está presente em quantidades expressivas no bio-óleo e trata-se de um importante insumo industrial.^[120,165]

2.3. CAFÉ

2.3.1. Histórico do Café

O cafeeiro pertence à família Rubiaceae, que abrange aproximadamente 80 espécies. Essa planta é oriunda da Etiópia, centro da África, onde ainda hoje faz parte da vegetação natural. Entretanto, foram os árabes os responsáveis pela propagação do seu cultivo, razão pela qual a palavra “café” tem a origem etimológica na palavra árabe “*qahwa*”, que significa vinho, sendo conhecido como “vinho da Arábia” quando chegou à Europa. Os manuscritos mais antigos mencionando a cultura do café datam de 575 d.C., no lêmên, onde o fruto era consumido *in natura*. Somente no século XVI, na Pérsia, que o processo de torra dos grãos de café passou a ser empregado, dando origem à bebida atualmente conhecida.^[173]

Em 1615, o café passou a ser apreciado na Europa, trazido por viajantes em suas frequentes viagens ao oriente, uma vez que apenas os árabes detinham a técnica do plantio do café. Contudo, no final do século XVII, os holandeses conseguiram desenvolver as primeiras mudas e as cultivaram nas estufas do jardim botânico de Amsterdã, fato que tornou a bebida uma das mais consumidas na Europa. A partir destas plantas, em 1699, os holandeses iniciaram plantios experimentais em Java, o que trouxe grandes lucros, motivando outros países a tentar o mesmo. Enquanto os holandeses ampliavam o cultivo para Sumatra, os franceses, presenteados com uma muda de café pelo burgomestre de Amsterdã, iniciavam testes nas ilhas de Sandwich e Bourbon.^[173,174]

A partir de então, o cultivo de café foi expandido para outras colônias europeias. O crescente mercado consumidor europeu propiciou a expansão do plantio de café em colônias na África e na América. Neste último, em países como Suriname, São Domingos, Cuba, Porto Rico e Guianas. No Brasil, o café chegou pelo Norte, em 1727, trazido clandestinamente da Guiana Francesa pelo Sargento-Mor Francisco de Mello Palheta. Devido às favoráveis condições climáticas brasileiras, o cultivo de café se

espalhou rapidamente, tornando-se, em um espaço de tempo relativamente curto, o produto-base da economia brasileira.^[173,174]

2.3.2. Produção do Café

Atualmente, o café é uma das bebidas mais consumidas mundialmente, atrás somente da água, e a segunda maior *commodity* no mundo, atrás somente da indústria do petróleo. Apenas no ano de 2015, foram produzidas aproximadamente 8,6 milhões de toneladas de café verde no mundo inteiro, sendo que seu cultivo ocorre em mais de 60 países, majoritariamente na área compreendida entre as latitudes 25°N e 25°S, conhecida como o “cinturão do café” (**Figura 13**).^[18,19] O Brasil lidera a produção mundial de café verde, com aproximadamente 2,6 milhões de toneladas produzidas em 2015, seguido por Vietnã (1,6 milhões de toneladas), Colômbia (0,8 milhões de toneladas) e Indonésia (0,7 milhões de toneladas).^[18,19] Das mais de 70 espécies presentes na família Rubiaceae, apenas duas são exploradas em nível mundial: a *Coffea arábica* L., conhecida como café arábica, responsável por aproximadamente 75% da produção mundial de café, e a *Coffea canephora* Pierre ex A. Froehner, conhecida como café conilon, responsável por 24% da produção global. Embora o café arábica seja considerado a espécie mais nobre de todos os cafés, o café conilon, mais ácido, possui uma maior resistência às pragas, sendo bem adaptado às regiões de altitudes menores que 600 m, enquanto o arábica tem melhor adaptação em altitudes mais elevadas (600 – 2000 m).^[18,20]

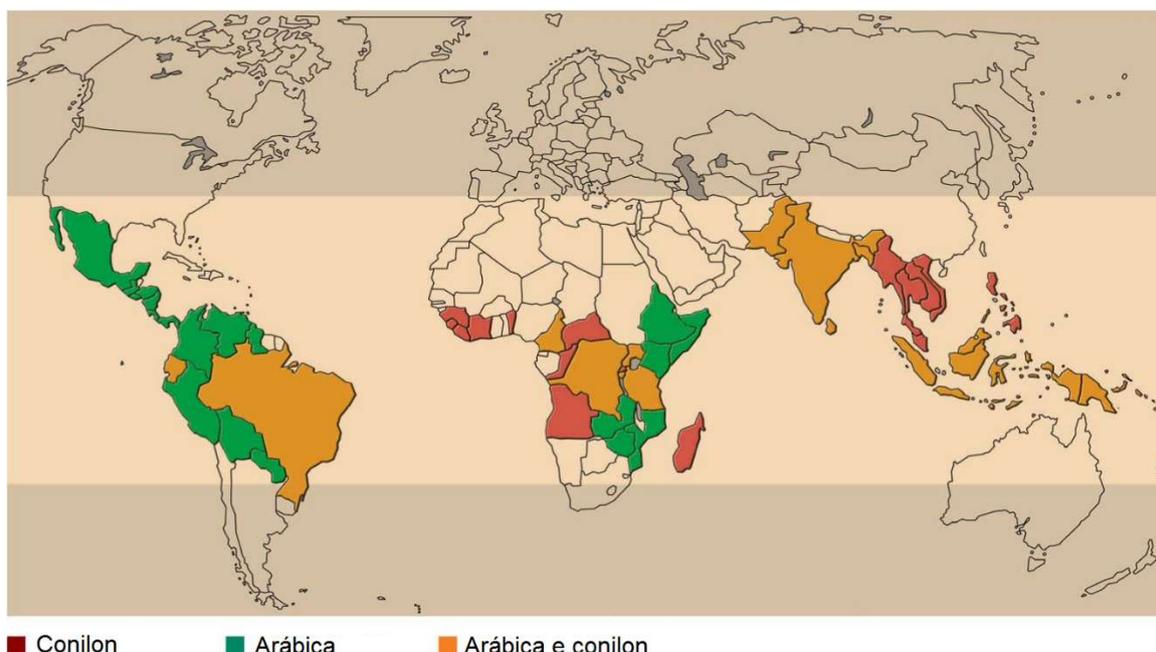


Figura 13: Cinturão do café e espécies cultivadas nos principais países produtores de café.^[175]

Entretanto, essa elevada demanda e decorrente produção cafeeira acaba gerando grandes quantidades de resíduo, uma vez que cerca de 50% em massa do fruto do cafeeiro é desprezado no seu processamento, representando um grave problema ambiental, uma vez que esse resíduo apresenta elevada toxicidade às plantas e microrganismos presentes no solo.^[20] Por conseguinte, o correto gerenciamento destes resíduos da produção do café torna-se de fundamental importância.

2.3.3. O Café e a *Silverskin*

O fruto do cafeeiro (**Figura 14**) é uma drupa oval, de aproximadamente 10 mm, com epicarpo resistente, verde quando não maduro e vermelho-violeta ou vermelho escuro quando maduro (amarelo ou laranja em alguns genótipos). Esse epicarpo recobre uma polpa (mesocarpo) amarelada macia e fibrosa, uma camada adesiva de pectina altamente hidratada (mucilagem), um endocarpo fino (pergaminho) e, enfim, um tegumento chamado *silverskin*, que recobre cada hemisfério do endosperma, que é a semente de café propriamente dita. A colheita do fruto é geralmente realizada 5 anos depois da plantação do cafeeiro.^[20,22,176,177]



Figura 14: Fruto do cafeeiro: inteiro (esquerda); mucilagem, polpa e epicarpo parcialmente removidos e visão seccionada do fruto (centro); esquema representativo indicando cada estrutura do fruto (direita).

O café é internacionalmente comercializado como café verde (semente de café coberta ou não com a *silverskin*). Sendo assim, o processamento do café inicia-se com a conversão do fruto do cafeeiro em grãos de café verde mediante a despolpa, que pode ser realizada por via seca ou úmida, gerando diferentes tipos de resíduos. No primeiro método, os frutos colhidos são secos integralmente no sol e, em seguida, descascados mecanicamente, tendo as cascas secas (epicarpo, polpa, camada de pectina e endocarpo) removidas, juntamente ao tanto quanto possível da *silverskin*. Esse método, comumente utilizado para cafés conilon, apresenta-se tecnologicamente mais simples que o de via úmida que, por sua vez, é geralmente utilizado para cafés Arábica. Nesse último, a flotação de frutos defeituosos e imaturos em água permite separar estes dos maduros que, por sua vez, afundam.^[20,21,176] Uma grande vantagem desse método, além da separação dos frutos maduros e saudáveis dos demais, é que os frutos que flutuam possuem uma quantidade maior de Ocratoxina A, uma micotoxina nefrotóxica associada a tumores no trato urinário. Em seguida, o epicarpo e a maior parte da polpa dos frutos que afundaram são removidos, com auxílio de um despulpadeira. O restante da polpa e a camada de pectina são removidos em uma etapa posterior, que pode ser conduzida mediante uma fermentação “controlada” (por 12-48 h) e lavagem em tanques de concreto ou fricção mecânica. Os grãos resultantes permanecem revestidos pelo endocarpo, que é removido após as etapas de secagem e descasque. A *silverskin* pode ser opcionalmente removida em uma máquina de polimento. Contudo, em ambas as vias, uma porção desta permanece ligada às sementes de café verde que serão exportadas dos países produtores para os países consumidores, onde serão torradas. Por fim, a

silverskin residual é completamente removida do café torrado que, por sua vez, será utilizado na preparação da bebida. Logo, a *silverskin* é o único subproduto gerado no processo de torra, sendo produzidas grandes quantidades desse resíduo em torradores de larga escala nos países consumidores, que o descarta como lixo industrial. Apesar dos estudos acerca de métodos para utilização de resíduos do processamento do café terem avançado mundialmente, ainda não foi desenvolvido um método efetivo para utilização da *silverskin*. Portanto, esse material apresenta-se como um recurso de fácil acesso e seu uso como biomassa para fins energéticos e de obtenção de compostos de potencial interesse econômico é esperado no futuro.^[18,20–22]

2.4. PRINCIPAIS TÉCNICAS DE ANÁLISE DE BIOMASSAS E BIO-ÓLEOS

Tendo em vista a grande variedade de biomassas passíveis de emprego no processo de pirólise, bem como a elevada complexidade dos bio-óleos, devido ao grande número de componentes e classes químicas presentes, a caracterização dos diferentes líquidos pirolíticos, bem como para sua diferenciação, apresenta-se como um desafio analítico.^[178] A caracterização química do óleo pirolítico é de caráter imprescindível, pois a partir de sua composição pode-se propor uma melhor utilização para este.^[23,24,136]

Sendo assim, a caracterização química completa de bio-óleos é uma tarefa bastante complexa, uma vez que são constituídos por compostos de alto peso molecular, inclusive produtos de degradação das pentoses, hexoses e lignina, misturados a compostos de menor peso molecular e substâncias altamente voláteis.^[115] Os bio-óleos em geral apresentam aproximadamente 40% em massa de compostos semi-voláteis detectáveis por cromatografia gasosa (GC, do inglês *Gas Chromatography*), 15% em massa de compostos não voláteis detectáveis por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês *High Performance Liquid Chromatography*) e em torno de 15% em massa de compostos de elevada massa molar que não podem ser detectados por técnicas cromatográficas, além de cerca de 20% de água.^[25,30,114,129]

As biomassas e seus respectivos bio-óleos podem ser analisados utilizando técnicas como: GC/MS, para compostos voláteis;^[25,129,130,180–182] HPLC e

cromatografia líquida associada a espectrômetro de massas com ionização por eletronebulização (LC/ESI-MS, do inglês *Liquid Chromatography/Electrospray Ionization - Mass Spectrometry*),^[182] para compostos não voláteis; infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR, do inglês *Fourier Transform-Infrared*),^[129,130,149] para a análise de grupos funcionais; cromatografia de permeação em gel (GPC, do inglês *Gel Permeation Chromatography*),^[25,129] para obtenção das distribuições das massas moleculares; e ressonância magnética nuclear (NMR, do inglês *Nuclear Magnetic Resonance*),^[149,180] para obtenção dos tipos de hidrogênio ou carbonos em grupos estruturais específicos. A literatura também relata a utilização de análise termogravimétrica (TGA, do inglês *Thermal Gravimetric Analysis*),^[25,129] para avaliar variações de massa em função da temperatura de diferentes matérias-primas; microscopia eletrônica de varredura (SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*) para observar a morfologia das amostras; difração de raio X (XRD, do inglês *X-Ray Diffraction*) para observar a estrutura cristalográfica da superfície da amostra; análise elementar,^[130] para avaliar percentuais totais de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre presentes na amostra; entre outras técnicas que podem ser utilizadas para caracterização das biomassas originais.^[183]

2.4.1. Análise Termogravimétrica

A Análise Termogravimétrica é uma técnica termoanalítica destrutiva, na qual se monitora a variação da massa de uma amostra em função do tempo ou da temperatura em um ambiente com atmosfera controlada. No caso da análise de biomassas, é possível determinar a perda ou degradação de seus constituintes, tais como água, cinzas, celulose, hemicelulose e lignina, em função da temperatura em uma atmosfera oxidante, obtendo-se o chamado “perfil de queima”.^[126,184]

Os dados obtidos a partir da análise por TGA são representados mediante um gráfico cuja abscissa refere-se a temperatura e a ordenada, percentual de massa. Contudo, uma vez que nem sempre a perda de massa ocorre de forma abrupta, torna-se difícil verificar em qual temperatura houve a variação mássica. Tendo em vista aperfeiçoar a resolução e facilitar a visualização dos dados obtidos na análise termogravimétrica, é possível realizar a Termogravimetria Derivada (DTG, do inglês *Derivative Thermogravimetry*), ou seja, a primeira derivada (dm/dT) da curva obtida

na análise de TGA.^[185] Nesse contexto, uma dada perda de massa em função da temperatura é marcada pelo registro de um pico na DTG. Logo, cada pico corresponde a perda de uma determinada classe de substâncias.^[126]

Do ponto de vista da caracterização da biomassa, a análise TGA é fundamental para estimar as temperaturas utilizadas no processo de pirólise, quando ainda não existem publicações referentes à matriz em estudo.^[186,187]

2.4.2. Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC)

A cromatografia gasosa bidimensional abrangente é uma técnica de análise que apresenta uma grande capacidade de separação, introduzida por Liu e Phillips no início da década de noventa.^[32] Esta ferramenta analítica é caracterizada pela utilização sequencial de duas colunas cromatográficas conectadas em série, uma de tamanho convencional e outra mais curta, similar às utilizadas em *fast-GC*. A **Figura 15** apresenta um diagrama representativo de um sistema de GC×GC. Geralmente, utiliza-se uma coluna contendo uma fase estacionária apolar na primeira dimensão (¹D) e polar (ou de polaridade intermediária) na segunda dimensão (²D), de forma a visar que os mecanismos de separação promovidos por elas sejam ortogonais, ou seja, estatisticamente distintos. Dessa forma, a separação obtida na ¹D refletirá as diferenças de volatilidade dos analitos e a ²D, a diferença de polaridade (interações π - π , ligações de hidrogênio ou efeitos estéricos), permitindo um grande avanço na elucidação da composição de misturas complexas.^[35,188–190] Neste contexto, o termo “abrangente” é utilizado para designar que todos os constituintes da amostra devem ser submetidos a dois mecanismos de separação, sendo que, a separação obtida na ¹D e o perfil de eluição de ambas dimensões devem ser preservados.^[35,191,192]

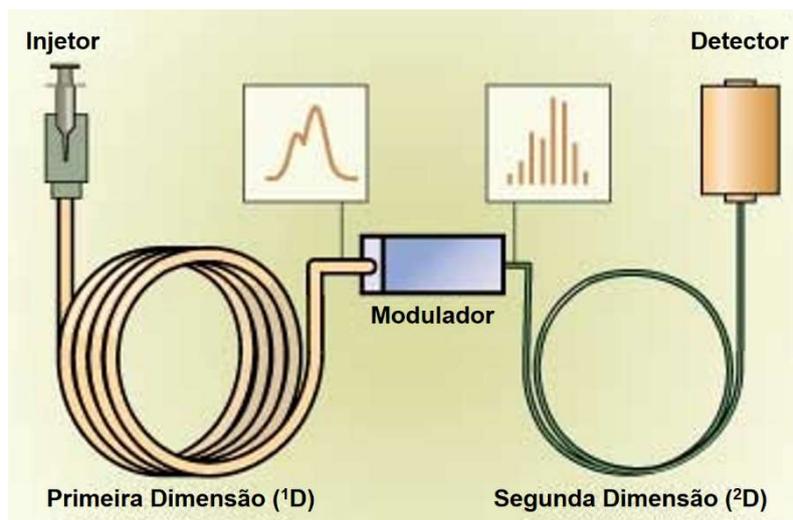


Figura 15: Representação esquemática do sistema de cromatografia gasosa bidimensional abrangente.^[193]

Existe uma relação direta entre a ortogonalidade de um sistema de GC×GC e o aumento na capacidade de pico, que representa o número máximo de compostos que podem ser colocados lado a lado em um espaço de separação com uma dada resolução e em um determinado intervalo de tempo, frente à cromatografia monodimensional (1D-GC, do inglês *One Dimensional Gas Chromatography*). A separação nas duas colunas, mediante diferentes mecanismos de interação entre o analito e a fase estacionária, faz com que a capacidade de pico teórica na GC×GC seja igual ao produto das capacidades de pico das duas dimensões.^[194,195]

Entre as duas colunas cromatográficas fica posicionado o modulador, o qual tem a função de coletar continuamente frações do eluato da ¹D, focalizá-las e injetá-las rapidamente na ²D, na forma de um pulso cromatográfico, a uma frequência que permita a preservação da resolução cromatográfica obtida na ¹D. O tempo dedicado a cada ciclo de operações realizado pelo modulador é denominado “período de modulação”, e é configurado afim de corresponder ao tempo de separação de cada fração injetada na segunda dimensão (de 3 a 10 s), ou seja, a separação de uma fração na ²D deve ter finalizado antes da injeção da subsequente fração da ¹D, de forma a não ocorrer interferências mútuas entre as frações.^[35,196,197] Cabe destacar que a modulação produz um aumento da relação sinal/ruído (S/N), uma vez que as frações oriundas da primeira coluna serão concentradas mediante sua focalização no

modulador, causando um decréscimo nos limites de detecção, elevando a detectabilidade da GC×GC frente à 1D-GC.^[35,36,195,196]

O modulador utilizado neste trabalho foi o de *loop*, desenvolvido por Ledford e colaboradores.^[195] Conforme a **Figura 16**, este tipo de modulador emprega um jato de nitrogênio frio e outro quente direcionados para um tubo capilar na forma de *loop*. Mediante a incidência do jato frio, são formados dois pontos de resfriamento no tubo capilar, que aprisionam o fluxo cromatográfico. Enquanto o jato frio funciona continuamente, o jato quente atua periodicamente, aquecendo os pontos resfriados e liberando a fração do eluato aprisionada anteriormente pelo jato frio. Logo o período de modulação será o intervalo de tempo que o jato quente demora para ligar e liberar a fração focalizada, completando um ciclo, tornando-se um parâmetro importante de otimização em análises cromatográficas.^[36,195]

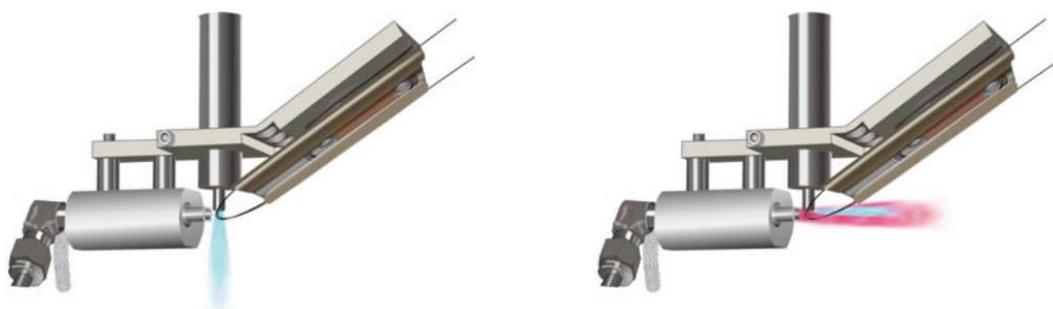


Figura 16: Esquema de funcionamento do modulador de loop.^[198]

A **Figura 17** sumariza como ocorre o processo de aquisição de dados durante uma análise por GC×GC e apresenta algumas das formas de visualização dos resultados obtidos. Toma-se como exemplo uma banda cromatográfica hipotética (a), de grande largura de base, composta por três analitos que não foram resolvidos na primeira coluna, que sofre a ação do modulador, sendo fracionada e injetada na segunda coluna na forma de pulsos cromatográficos estreitos e periódicos. Em cada fração da banda injetada na segunda coluna, os analitos co-eluídos na 1D passarão por um novo mecanismo de separação, sendo finalmente resolvidos. Os picos cromatográficos resultantes desse processo possuem agora uma largura de base muito inferior a original, graças à focalização realizada na modulação, gerando sinais cromatográficos muito mais intensos, conferindo maior detectabilidade à técnica. O registro digitalizado dos sinais do detector será uma sequência contínua dos

cromatogramas da 2^{D} obtidos para cada fração, resultando no chamado cromatograma bruto da 2^{D} (b). O cromatograma bruto é seccionado, pela ação de um *software*, em intervalos correspondentes ao período de modulação (c), separando, dessa forma, os diversos cromatogramas da 2^{D} . Cada seção é alinhada paralelamente com a subsequente (d), espaçadas pelo valor correspondente ao período de modulação. Novamente pela ação do *software*, os picos cromatográficos serão reconstruídos, sendo gerado um diagrama do sinal do detector versus tempo de retenção na primeira dimensão (1^{t}_{R}) versus tempo de retenção na segunda dimensão (2^{t}_{R}), que pode ser visualizado na forma de diagramas de cores (e), de contorno (f) ou de tridimensional.^[40,199]

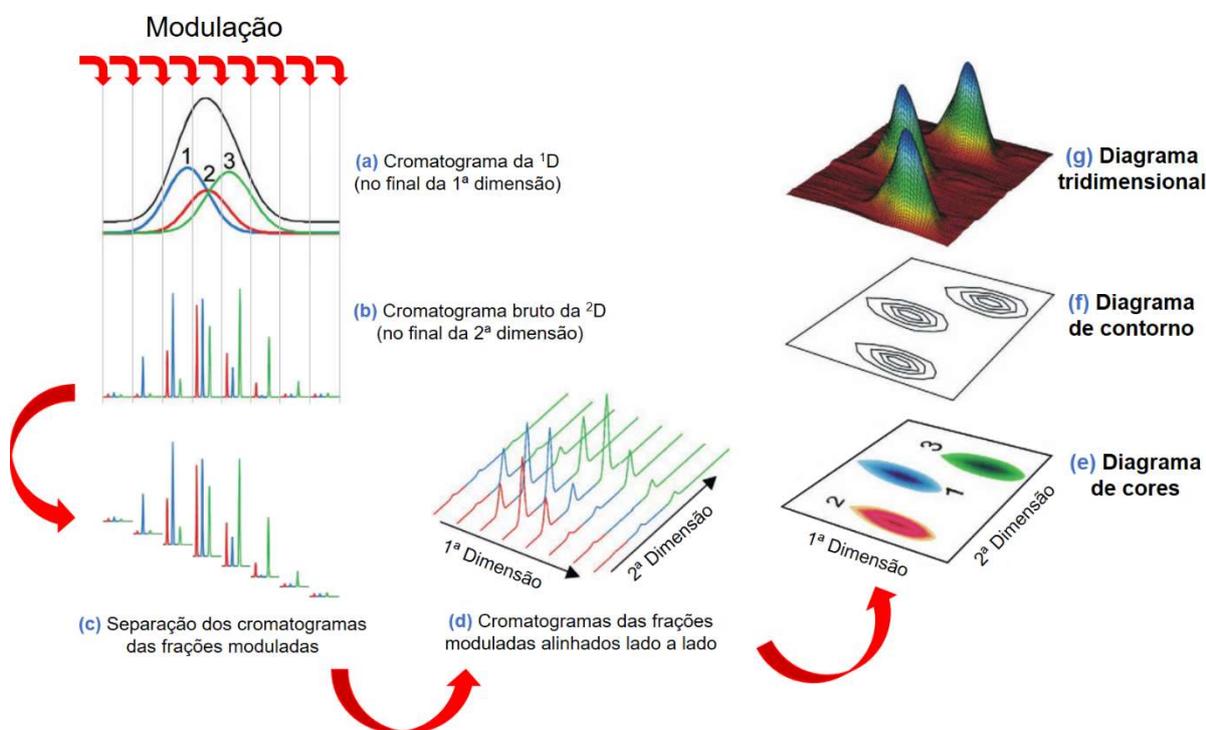


Figura 17: Representação esquemática do registro dos dados obtidos por GCxGC. Adaptado de Dallüge et al.,2003.^[40]

Como discutido anteriormente, a ação do modulador, aliada à rapidez na separação na segunda dimensão, produzem bandas cromatográficas de largura de base muito pequena, na ordem de milissegundos (geralmente 50-300 ms), podendo ser de 5 a 1000 vezes mais estreitas que as obtidas na 1D-GC. Logo, a GCxGC demanda a utilização de detectores com elevada taxa de aquisição (ou frequência de aquisição) de dados, a fim de obter-se um número suficiente de registros ao longo do

pico para representá-lo adequadamente. Quando o objetivo da análise é qualitativo, pelo menos três pontos de leitura por pico são necessários para identificação do analito. Já em abordagens quantitativas, o número mínimo de pontos geralmente oscila entre 7 e 20.^[38,57,199] A **Figura 18** demonstra a influência do número de pontos na definição de um pico cromatográfico. Observa-se que quando poucos pontos são registrados ao longo da eluição do pico cromatográfico, o valor correspondente à área deste estará deslocado do valor real.

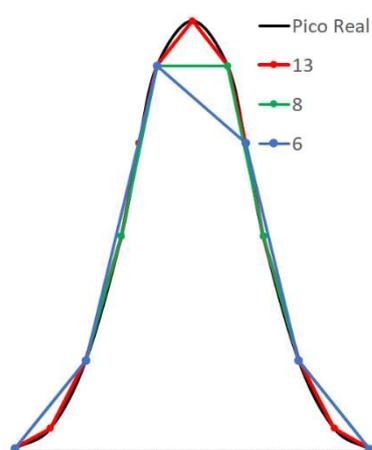


Figura 18: Influência do número de pontos de leitura ao longo do pico cromatográfico na área registrada. Adaptado de Pedroso, 2011.^[199]

O detector de ionização em chama apresenta uma posição especial como detector em GC×GC, pois possui uma elevada frequência de aquisição, que varia de 50 a 200 Hz (ou *scans/s*), além de apresentar uma boa resposta para quase todos os compostos orgânicos e boa performance em análises quantitativas, tendo sido o primeiro detector a ser utilizado em GC×GC, dominando o cenário dos detectores para esta técnica durante toda a década de 1990.^[32,200] Outro detector muito utilizado é o micro detector de captura de elétrons (μ -ECD, do inglês *micro electron capture detector*), que é uma miniaturização do ECD, o qual teve seu design alterado, tornando-se mais compatível para uso em GC×GC, possuindo frequência de aquisição de dados de 5 a 50 Hz.^[201]

Com a popularização da GC×GC, o seu acoplamento com a espectrometria de massas, a fim de possibilitar a obtenção de informações estruturais para a

identificação dos muitos compostos resolvidos pela técnica cromatográfica, tornou-se indispensável. A primeira tentativa reportada na literatura ocorreu em 1999, realizada por Frysinger e Gaines,^[202] na qual foi utilizado um espectrômetro de massas quadrupolar no acoplamento, gerando uma frequência de aquisição de 2,43 Hz, muito pequena frente aos requerimentos da GC×GC. Neste primeiro estudo, os autores prospectaram que a melhor solução para essa problemática seria o uso de um espectrômetro de massas por tempo-de-voe. No ano seguinte, van Deursen *et al.*^[203] empregou pela primeira vez a GC×GC/TOFMS, utilizando uma frequência de aquisição de 50 Hz, a fim de limitar o tamanho do arquivo gerado dos dados, mas gerando um número suficiente de pontos de leitura por pico. Nos anos seguintes, mais estudos utilizando GC×GC/TOFMS surgiram, tornando o analisador por tempo-de-voe o preferido para o acoplamento, uma vez que possui uma frequência de aquisição muito elevada, variando de 50 a 500 Hz. Contudo, os instrumentos com este tipo de analisador são, relativamente, muito caros e de operação bastante sensível, requerendo maior cuidado no seu manuseio diário.^[36,38,57,192,199,200]

Ao contrário dos TOFMS, os analisadores quadrupolares possuem um custo mais acessível, além de apresentarem boa robustez, fácil operação e ótima compatibilidade com as bibliotecas de espectros de massa.^[54] Contudo, ao contrário do TOFMS, o analisador quadrupolar apresenta uma velocidade de aquisição muito mais restrita, o que limitou sua utilização durante os primeiros anos da técnica. A **Figura 19** demonstra o processo de varredura (*scan*) de um analisador quadrupolar. Como cada *m/z* é selecionada mediante a mudança na voltagem aplicada nas barras, o tempo necessário para a realizar um *scan* (correspondente a leitura de um espectro) corresponde ao tempo necessário para o analisador percorrer todo o intervalo de razões massa/carga (*m/z*) a ser monitorado (*scan time*) mais o tempo necessário para retornar à condição inicial (*inter-scan delay*) e reiniciar o ciclo. Embora o *inter-scan delay* seja um parâmetro fixo, o *scan time* irá depender do tamanho da faixa de *m/z* a ser monitorada. Portanto, uma alternativa para elevar a frequência de aquisição do analisador quadrupolar é utilizar uma faixa de razões massa/carga reduzida, a fim de obter-se mais pontos por pico, afinal, em alguns casos, o espectro incompleto ainda pode ser empregado para a identificação do analito.^[35,37,56,199]

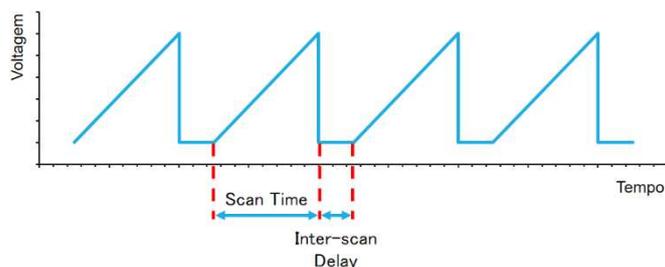


Figura 19: Esquema representativo do processo de varredura de um analisador quadrupolar. Adaptado de Purcaro et al., 2010.^[56]

Essa baixa frequência de aquisição associada ao analisador quadrupolar conduz a outra problemática, que trata da distorção espectral ao longo da eluição de um pico cromatográfico. Esse fenômeno ocorre devido a mudança na concentração do analito no eluato durante a leitura de um único espectro. Conforme ilustrado na **Figura 20**, na região ascendente da banda cromatográfica os íons correspondentes a baixos valores de m/z terão uma concentração relativa menor do que a verdadeira, uma vez que, ao final da leitura, quando o quadrupolo estiver analisando íons de valores m/z mais elevados, a concentração do analito no eluente terá aumentado consideravelmente. De forma análoga, o inverso ocorrerá na região descendente da banda cromatográfica, onde íons de valor de m/z mais baixo terão uma maior concentração relativa que os de valor de m/z mais elevado.^[56,57,199]

Tendo em vista essas considerações, em 2003, Shellie *et al.*^[204] aplicaram a GC×GC/qMS na análise de voláteis de ginseng, monitorando uma faixa de m/z reduzida, de 41-228.5 m/z . A frequência de aquisição obtida foi de 20 Hz, o que possibilitou uma média de 3-4 pontos de leitura por pico que, de acordo com os autores, foi suficiente apenas para propósitos de identificação de compostos. Os autores ainda afirmaram que houve a presença de distorções espectrais, mas que estas foram muito pequenas e não interferiram na identificação dos compostos.

Em 2004, Debonneville e Chaintreau^[205] publicaram o primeiro estudo envolvendo uma quantificação com GC×GC/qMS. Utilizando o monitoramento de íons selecionados (SIM, do inglês *selected ion monitoring*), os autores obtiveram uma frequência de detecção de 30,7 Hz, reportado como sendo suficiente para uma quantificação fidedigna.

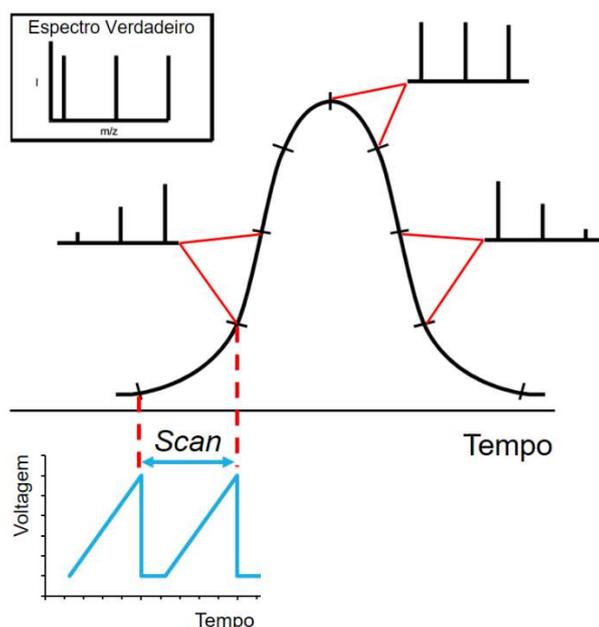


Figura 20: Representação da distorção espectral ao longo da eluição de uma banda cromatográfica.

Contudo, com o advento dos sistemas de quadrupolo rápido desenvolvido pela Shimadzu™, foi possível alcançar velocidades de aquisições de 10.000 a 20.000 unidades de massa atômica por segundo (u.m.a. s^{-1}), a depender do modelo. Em 2005, Adahchour *et al.*,^[38] utilizando GC×GC/qMS, operando a uma velocidade de aquisição de 10.000 u.m.a. s^{-1} , monitorando um intervalo muito estreito de m/z (95 Da), conseguiram obter uma frequência de aquisição de 50 Hz. Já com um intervalo de m/z um pouco maior (50-245 Da) os autores obtiveram uma frequência de 33 Hz, obtendo uma média de 7 pontos de leitura por pico, que os autores afirmaram ser compatíveis para uma análise quantitativa. Os autores ainda alegam que a distorção espectral não foi suficientemente grande para interferir no processo de identificação do analito.

Em 2010, Purcaro *et al.*^[57] avaliaram a eficiência de um GC×GC/qMS, frente a quantificação de pesticidas em água, operando à uma velocidade de aquisição de 20.000 u.m.a. s^{-1} , utilizando uma ampla faixa de m/z (50-450 Da). Os autores obtiveram uma frequência de aquisição de 33 Hz, com um número de pontos de leitura por pico suficientes para uma análise quantitativa, sem distorção espectral apreciável, demonstrando a eficiência do acoplamento do quadrupolo rápido com a técnica de GC×GC, mesmo monitorando uma ampla faixa de m/z .

No que tange à utilização da GC×GC na caracterização de bio-óleos, alguns estudos têm sido desenvolvidos recentemente, dentre os quais destacam-se os estudos de: Marsman *et al.*, em 2007 e 2008,^[206,207] que utilizaram a GC×GC-FID e a GC×GC/TOFMS, respectivamente, caracterização do bio-óleo de faia; Sfetsas *et al.*, em 2011,^[98] que utilizaram a GC-FID e a GC×GC/TOFMS na identificação de aproximadamente 300 compostos em três diferentes bio-óleos; e Djokic *et al.*, em 2012,^[41] que utilizaram a GC×GC-FID e a GC×GC/TOFMS para a identificação e quantificação de 150 compostos de bio-óleo da madeira de pinheiro.

O grupo de pesquisa no Laboratório de Química Analítica Ambiental da UFRGS também se dedica ao estudo de diferentes bio-óleos, dentre os quais pode-se citar os oriundos da palha de cana-de-açúcar,^[136] da casca de arroz e do caroço de pêssago,^[178] e da fibra de coco^[208] utilizando-se da GC×GC/TOFMS e também dos bio-óleos de serragem^[209] e da palha da cana-de-açúcar^[70] utilizando a GC×GC/qMS.

2.5. DELINEAMENTO DE EXPERIMENTOS

O Delineamento de Experimentos (DOE, do inglês *Design of Experiments*) é uma técnica utilizada para se planejar experimentos, estabelecendo um plano formal para a condução do procedimento experimental. Neste contexto, os experimentos são conduzidos de forma planejada, onde os fatores (variáveis independentes) são alterados de modo a avaliar-se seu impacto sobre a resposta (variável dependente).^[210]

Haaland (1989)^[211] apresenta três metodologias para a condução de um procedimento experimental: análise univariada, matriz com todas as combinações e Delineamento Composto Central (CCD, do inglês *Central Composite Design*). A **Figura 21** representa a aplicação destas três estratégias na condução de um experimento com 3 variáveis independentes.

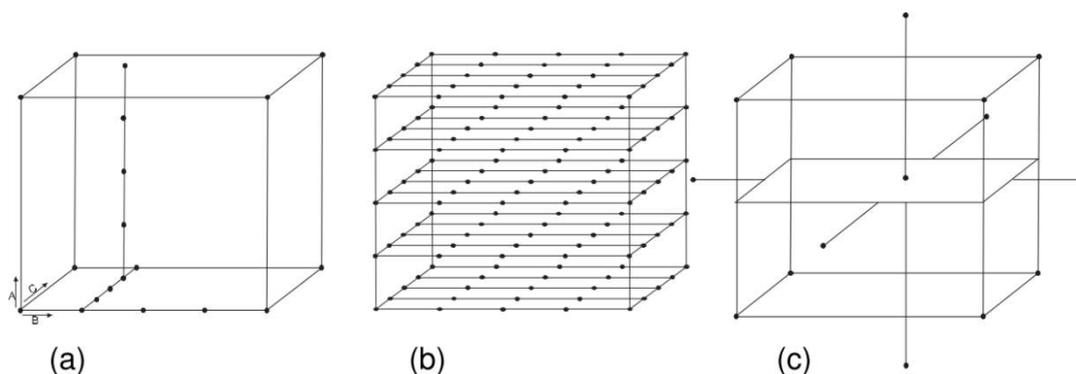


Figura 21: (a) Análise univariada; (b) matriz com todas as combinações; e (c) delineamento composto central.

A análise univariada (**Figura 21a**), conhecida como *one-at-a-time*, é o procedimento experimental mais difundido, no qual enquanto avalia-se uma das variáveis, as demais são fixadas. Embora esse método possa ser utilizado, trata-se de uma abordagem bastante ineficiente, uma vez que não possibilita a detecção dos efeitos de interações entre as variáveis, além de restringir os resultados à uma região muito limitada do espaço experimental. Em contrapartida, o estudo da matriz com a combinação de todos os fatores (**Figura 21b**) explora o espaço experimental de forma abrangente, porém tem a grande desvantagem de necessitar um número elevado de medidas. Além disso, por não possuir ensaios repetidos, não possibilita estimar o erro puro inerente às manipulações e medidas experimentais. Por fim, a condução do procedimento experimental mediante um delineamento composto central (**Figura 21c**) permite explorar o espaço experimental de modo abrangente, utilizando um número reduzido de medidas, quando comparado com o método anterior. Ademais, esse delineamento permite estimar o erro puro, mediante repetição de ao menos 3 vezes o ensaio na condição experimental central. Outra vantagem desse delineamento é a possibilidade de elaborar um modelo matemático empírico que, quando validado estatisticamente, pode ser traduzido em uma superfície de resposta.^[210,211]

2.5.1. Metodologia de Superfície de Resposta

A Metodologia de Superfície de Resposta (RSM, do inglês *Response Surface Methodology*) é uma técnica de otimização baseada em planejamentos fatoriais que foi introduzida por Box na década de 1950.^[212] Esse método baseia-se na construção

de modelos matemáticos empíricos, geralmente empregando funções polinomiais lineares ou quadráticas para descrever o sistema estudado,^[213] oferecendo condições de explorar o sistema até a sua otimização. De maneira geral, a RSM tem por objetivo relacionar e identificar a relação existente entre fatores controláveis (variáveis independentes) e as respostas (variáveis dependentes) do sistema analisado. A superfície de resposta consiste em um gráfico que descreve o comportamento da resposta em função de fatores tomados dois a dois, permitindo analisar os fatores que afetam o sistema.^[210–212] A função matemática que descreve a superfície de resposta é dada pela equação (1) onde x_1, x_2, \dots, x_k representam os fatores experimentais, y é a variável dependente (resposta), k é o número de variáveis independentes estudadas e ε é o erro aleatório associado à determinação experimental:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_k) + \varepsilon \quad (1)$$

Para determinar a superfície de resposta é necessário determinar a relação matemática entre a variável dependente e as variáveis independentes. O primeiro modelo a ser verificado no ajuste da resposta deve ser o linear, representado pelo polinômio de primeira ordem abaixo, no qual $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$ representam os coeficientes deste:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (2)$$

Se a análise da variância (ANOVA, do inglês *Analysis of Variance*) apontar que o modelo linear não se ajusta bem às respostas experimentais, devido a presença de uma curvatura na superfície de resposta, a função a ser aproximada no conjunto de resultados é um polinômio de maior ordem, como um modelo quadrático, representado pelo polinômio:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_i \sum_j \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (3)$$

Como supracitado, a determinação experimental possui sempre um erro aleatório intrínseco. Dessa forma, o modelo a ser traçado será aquele no qual a soma

dos quadrados dos resíduos, ou seja, as diferenças entre os valores observados e as suas estimativas de acordo com o modelo ($\sum e_i^2$, onde $e_i = y_i - \hat{y}_i$, sendo e_i o resíduo do modelo, y_i é o valor de uma medida experimental i e \hat{y}_i refere-se ao valor previsto pelo modelo) é mínima, razão pela qual esse método é chamado ajuste por mínimos quadrados, também conhecido como análise de regressão.^[212]

2.5.2. Ajuste por Mínimos Quadrados

Usando matrizes, podemos descrever um modelo como:

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\varepsilon} \quad (4)$$

onde:

$$\mathbf{y} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}, \quad \boldsymbol{\beta} = \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_k \end{bmatrix}, \quad \boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_0 \\ \varepsilon_1 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix}$$

e \mathbf{X} representa a matriz das variáveis independentes. Como os valores de \mathbf{y} já são conhecidos de antemão, os resíduos irão depender apenas dos valores estipulados para os coeficientes. Logo, o método de ajuste por mínimos quadrados tem por objetivo estimar os coeficientes, $\boldsymbol{\beta}$, de maneira que a soma do quadrados dos erros, $\sum_{j=1}^n \varepsilon_i^2$, seja minimizada (daí o nome “mínimos quadrados”).^[212]

Uma vez que a matriz dos erros pode ser expressa como:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{y} - \mathbf{X}\boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\varepsilon}$$

a soma dos quadrados dos erros pode ser expressa como:

$$\sum_{j=1}^n \varepsilon_i^2 = \boldsymbol{\varepsilon}^T \boldsymbol{\varepsilon} = (\mathbf{y} - \mathbf{X}\boldsymbol{\beta})^T (\mathbf{y} - \mathbf{X}\boldsymbol{\beta})$$

Rearranjando, obtemos:

$$\sum_{j=1}^n \varepsilon_j^2 = \mathbf{y}^T \mathbf{y} - 2\boldsymbol{\beta}^T \mathbf{X}^T \mathbf{y} + \boldsymbol{\beta}^T \mathbf{X}^T \mathbf{X} \boldsymbol{\beta}$$

De acordo com o método dos mínimos quadrados, o estimador de $\boldsymbol{\beta}$ é o \mathbf{b} que minimiza a soma dos quadrados dos erros, o que implica:

$$\left. \frac{\partial \sum_{j=1}^n \varepsilon_j^2}{\partial \boldsymbol{\beta}} \right|_{\mathbf{b}} = -2\mathbf{X}^T \mathbf{y} + 2\mathbf{X}^T \mathbf{X} \mathbf{b} = 0$$

Logo,

$$\mathbf{X}^T \mathbf{X} \mathbf{b} = \mathbf{X}^T \mathbf{y}$$

onde \mathbf{b} é uma matriz, cujos elementos são os estimadores dos parâmetros:

$$\mathbf{b} = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ \vdots \\ b_k \end{bmatrix}$$

O estimador \mathbf{b} pode ser determinado pela seguinte equação:

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^t \mathbf{y} \quad (5)$$

Portanto, o modelo ajustado pode ser representado como:

$$\hat{\mathbf{y}} = \mathbf{X} \mathbf{b} \quad (6)$$

onde $\hat{\mathbf{y}}$ é a matriz contendo os valores previstos pelo modelo:

$$\hat{\mathbf{y}} = \begin{bmatrix} \hat{y}_1 \\ \hat{y}_2 \\ \vdots \\ \hat{y}_n \end{bmatrix}$$

Sendo assim, a localização de uma superfície linear, obtida pela análise de regressão, pode ser expressa como:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_kx_k \quad (7)$$

e uma superfície quadrática como:

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_ix_i + \sum_{i=1}^k b_{ii}x_i^2 + \sum_i \sum_j b_{ij}x_ix_j \quad (8)$$

onde $b_0, b_1, b_2, \dots, b_k$ representam as estimativas dos coeficientes para os modelos.

Existem diversos métodos descritos na literatura para se verificar a significância dos coeficientes, entre os mais usados destaca-se a análise de variância (ANOVA), o gráfico de probabilidade normal (distribuição normal) e a comparação dos coeficientes com uma medida independente da variabilidade.^[214] Neste trabalho, a significância dos coeficientes estimados foi verificada mediante o teste t (distribuição de Student), mediante o valor p .^[212]

2.5.2. Delineamento Composto Central

O CCD é o delineamento experimental mais apropriado para ajustar o modelo polinomial completo de segunda ordem a dados experimentais. O CCD, introduzido por Box e Wilson em 1951, são construções formadas por três partes: **(1)** a fatorial, no qual as variáveis independentes são estudadas em 2 níveis (2^k), baixo ($x_i = -1$) e alto ($x_i = +1$), para todos $i = 1, \dots, k$; **(2)** $2k$ pontos axiais (ou estrela), com todas as coordenadas nulas, exceto uma, que é igual a um valor α (onde, $\alpha = \sqrt[4]{2^k}$), ou $-\alpha$; **(3)** o ponto central ($x_1 = \dots = x_k = 0$), que deverá ser replicado ao menos 3 vezes para fins de estimativa de erro puro. Dessa forma, o delineamento possuirá uma forma circular, quando $k=2$ (**Figura 22a**), esférica, quando $k=3$ (**Figura 22b**), e hiperesférica, quando $k>3$.^[215]

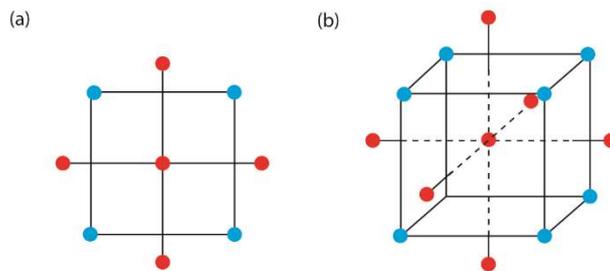


Figura 22: (a) CCD para dois fatores ($k=2$ e $\alpha = \sqrt{2}$); (b) CCD para três fatores ($k=3$ e $\alpha = \sqrt{3}$).

2.5.3. Validação do modelo

O modelo obtido pode não ser exatamente aquele que descreve a região estudada do sistema e, neste caso, não pode ser usado para extrair conclusões sobre a região ótima. A maneira mais confiável de se avaliar a qualidade de ajuste do modelo é empregando a análise de variância (ANOVA).^[212,214]

Na ANOVA, as somas de quadrados de desvios costumam ser chamadas de somas quadráticas (SQ). A variação total da resposta é definida pela soma quadrática de dois componentes: SQ da regressão (SQ_R) e SQ dos resíduos (SQ_r).^[212,214] Logo, a soma quadrática da variação total, corrigida para a média (SQ_T) pode ser escrita como:

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \quad (9)$$

A SQ_r , por sua vez, pode ser entendida como

$$SQ_r = SQ_{ep} + SQ_{faj} \quad (10)$$

onde, SQ_{ep} corresponde à soma quadrática devida ao erro puro e SQ_{faj} à soma quadrática devida à falta de ajuste. Enquanto a SQ_{ep} está relacionada aos erros aleatórios das replicatas, a SQ_{faj} da falta de ajuste diz respeito à medida da discrepância entre a resposta prevista pelo modelo estatístico e a média obtida das replicatas realizadas no conjunto de condições experimentais

A divisão da soma quadrática de cada fonte de variação pelo seu respectivo número de grau de liberdade fornece a média quadrática (MQ). Para cada fonte de

variação (regressão, resíduos, falta de ajuste, erro puro e total) é necessário obter o número de graus de liberdade, em que p é o número de parâmetros (coeficientes) do modelo, n é o número total de observações (ensaios) e m é o número de níveis do planejamento. A razão entre a média quadrática da regressão (MQ_R) pela média quadrática dos resíduos (MQ_r), que nada mais é do que a razão entre duas variâncias, pode ser usada para comparar tais fontes de variação mediante o teste F (distribuição de Fisher), levando em consideração seus respectivos números de graus de liberdade. O mesmo pode ser feito para a razão entre a média quadrática da falta de ajuste (MQ_{faj}) pela média quadrática do erro puro (MQ_{ep}).^[212,214]

Em termos práticos, um bom modelo necessita ter uma regressão significativa ($F_{calculado} > F_{tabelado}$) e uma falta de ajuste não significativa ($F_{calculado} < F_{tabelado}$), o que equivale a dizer que a maior parte da variação total das observações em torno da média deve ser descrita pela equação de regressão, enquanto o restante ficará com os resíduos. Da variação associada aos resíduos é esperado que a maior parte fique com o erro puro (erro aleatório intrínseco ao procedimento experimental) e não com a falta de ajuste, que está diretamente relacionada com o modelo.^[212,214]

Outro parâmetro para observar se toda variação em torno da média foi explicada pela regressão é o valor do coeficiente de variação R^2 , cujo valor representa a fração da variação que é explicada pela falta de ajuste do modelo. Quanto mais próximo de 1 o valor do coeficiente estiver, melhor estará o ajuste do modelo às respostas observadas.^[212]

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} \quad (11)$$

Contudo, uma vez que o erro puro não está relacionado ao modelo, o valor máximo possível de R^2 (máxima variação explicável) é:

$$\text{Máx. Variação explicável (\%)} = \frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T} \quad (12)$$

A ANOVA, de acordo com as equações descritas para avaliação do modelo, está resumida na **Tabela IV**:

Tabela IV: Análise de variância para regressão múltipla.^[212]

Fonte de variação	Soma Quadrática (SQ)	Nº de g. l.	Média Quadrática (MQ)	F
Regressão	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$p - 1$	$MQ_R = \frac{SQ_R}{p - 1}$	$\frac{MQ_R}{MQ_r}$
Resíduos	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$	$n - p$	$MQ_r = \frac{SQ_r}{n - p}$	
Falta de Ajuste	$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$m - p$	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{m - p}$	$\frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}}$
Erro Puro	$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$n - m$	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{n - m}$	
Total	$SQ_T = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2$	$n - 1$		
% Variação Explicada:	$\frac{SQ_R}{SQ_T}$			
% Máxima Variação Explicada:	$\frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T}$			

Regressão: quantidade de variação explicada pelo modelo; **Resíduo:** estimativa do erro experimental; **Falta de ajuste:** medida da discrepância entre a resposta prevista pelo modelo estatístico e a média obtida das replicatas realizadas no conjunto de condições experimentais; **Erro puro:** erro aleatório das replicatas; y_i : valor experimental observado na variável resposta (variável dependente), em função do nível da variável independente; \bar{y}_i : valor médio de y_i ; \hat{y}_i : valor previsto pelo modelo ajustado para a variável resposta em função do nível do fator SQ_R : soma quadrática da regressão; SQ_r : soma quadrática do resíduo; SQ_{faj} : soma quadrática da falta de ajuste; SQ_{ep} : soma quadrática do erro puro; n_i : número de repetições no nível i ; p : número de parâmetros do modelo; $n = \sum n_i$: número total de experimentos; m : número de níveis distintos da variável independente; MQ_R : média quadrática da regressão; MQ_r : média quadrática do resíduo; MQ_{faj} : média quadrática da falta de ajuste; MQ_{ep} : média quadrática do erro puro.

2.5.4. Estimativa do ponto ótimo

Otimizar uma resposta significa encontrar o melhor conjunto de soluções para as variáveis independentes x_1, x_2, \dots, x_k que produza, em função do modelo matemático do processo, o melhor valor para a variável dependente y . Esta etapa

deve ser realizada após a comprovação da validade do modelo matemático proposto.^[212]

Do cálculo diferencial vem que, se uma função possui ponto de máximo ou de mínimo (conforme o caso), a derivada primeira dessa função nesse ponto é igual a zero. No caso de a função ser composta de um conjunto de variáveis independentes, as derivadas parciais da função em relação a cada uma das variáveis independentes no ponto estacionário também deve ser zero.^[212] Em notação matemática, isto pode ser escrito como:

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial x_1} = \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_2} = \dots = \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_k} = 0 \quad (13)$$

Portanto, o ponto ótimo (se existente no sistema estudado) será definido pelo conjunto de valores para as variáveis x_1, x_2, \dots, x_k para os quais as derivadas parciais se igualam a zero, conforme a Equação 13.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAIS

Os solventes utilizados durante a realização dos procedimentos (diclorometano, acetona e hexano), adquiridos da Merck (Darmstadt, Alemanha), possuem grau analítico e foram previamente destilados. O sulfato de sódio p.a. anidro utilizado na remoção de água, também adquirido da Merck, foi previamente ativado em estufa a 200 °C por 12 horas para a retirada de qualquer resíduo de água. Após resfriamento, o sulfato de sódio foi mantido em dessecador (por, no máximo, uma semana) até o momento do uso. A lã de vidro utilizada foi previamente tratada por extração em Soxhlet, utilizando diclorometano p.a. destilado, por 8 horas.

O gás nitrogênio, utilizado no processo de pirólise, com pureza de 99,995%, e o gás hélio, utilizado nas análises cromatográficas, com pureza de 99,999%, foram adquiridos da Linde Gases (Canoas, RS, Brasil). O gás hélio, utilizado nas análises cromatográficas bidimensionais, com pureza de 99,999%, bem como o nitrogênio líquido, utilizado na modulação do sistema GC×GC, foi adquirido da White Martins (Aracaju, SE, Brasil). As colunas capilares utilizadas nas análises cromatográficas foram adquiridas da empresa Agilent Technologies J&W Scientific (Palo Alto, CA, EUA).

Os padrões de alcanos lineares desde o hexano (C₆) até o triacontano (C₃₀), com grau de pureza acima de 98%, foram adquiridos da Aldrich (Milwaukee, WI, EUA).

Os padrões utilizados para a identificação dos compostos foram o furfural (99%), fenol (≥99,5%), 3-metil-1,2-ciclopentanodiona (99%), *p*-cresol (99%), *o*-guaiacol (≥99%), *p*-xilenol (≥99%), 3,4-xilenol (98%), *o*-benzenodiol (≥99%), hidroquinona (≥99,5%), resorcinol (≥99%), siringol (99%), cafeína, octadeca-9,12-dienoato de metila, adquiridos da Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI, EUA).

3.2. AMOSTRA DE BIOMASSA

A biomassa utilizada no presente estudo (tegumento do grão de café, conhecido pelo nome *silverskin*) foi obtida a partir do resíduo gerado no torrador de

café do complexo industrial "Café Maratá", situado no município de Itaporanga D'Ajuda, em Sergipe.

Inicialmente, a biomassa foi submetida ao processo de secagem em estufa (Modelo 315 SE, Fanem, São Paulo, Brasil), por um período de 48 horas a 120°C. O material seco foi armazenado em recipientes de vidro, recobertos com papel alumínio para evitar a ação da luz, visando sua conservação até ser submetido ao processo de pirólise. Para os experimentos utilizou-se granulometria -8+16 (partículas entre 2,38 e 1,19 mm), obtida mediante a trituração da biomassa em moinho de facas (MA340MF Marconi, São Paulo) e posterior passagem por peneira.

3.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A amostra de *silverskin* de café triturada foi encaminhada para análise termogravimétrica (TGA) com o objetivo de determinar as faixas de temperatura onde ocorrem perdas de massa para o resíduo em questão. A análise foi realizada em atmosfera de nitrogênio ultrapuro (99,999%, Linde Gases) com vazão de 25 mL min⁻¹, no equipamento modelo TGAQ5000 IR (TA Instruments, New Castle, DE, EUA). Utilizou-se uma rampa de aquecimento iniciando em 25 °C com taxa de 10 °C.min⁻¹ até 1000 °C. A massa de amostra utilizada foi de 2,79 mg.

3.4. PROCESSO DE PIRÓLISE

As pirólises da *silverskin* do café foram realizadas em escala de bancada, utilizando-se um reator de leito fixo de quartzo com um forno vertical, construídos no Instituto de Física da UFRGS, em consonância com estudos anteriores desenvolvidos no Laboratório de Química Analítica Ambiental e Oleoquímica (LAAO) do Instituto de Química (IQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).^[15,136,178,216,217]

Conforme pode ser visualizado na **Figura 23**, o forno é um modelo tubular, com diâmetro de 40 mm, comprimento de 200 mm, controlador de temperatura do tipo N-480 Novus com termopar tipo-K, potência de 1,7 KW, voltagem de 220 V. O sistema ainda apresenta um medidor de vazão de nitrogênio, que garantirá a inércia da atmosfera no processo de pirólise. As paredes do forno são de aço inox, com pintura epóxi e revestimento térmico de massa refrataria e resistência do tipo Kanthal, sendo

o último responsável pelo aquecimento. Este equipamento possui opções para trabalhar com dois controladores de temperatura, sendo um dos termostatos localizado no forno e o outro na parte interna do reator, para medir a temperatura da biomassa. O reator é de leito fixo e inclui três peças de ligação de quartzo (**Figura 23a**) e um condensador de vidro, sendo que o bio-óleo é coletado em sua extremidade, em um frasco de vidro (**Figura 23b**). Além do bio-óleo oriundo de diversos tipos de biomassas, esse equipamento permite a obtenção de carvão e cinzas, compondo o produto sólido, e gases.

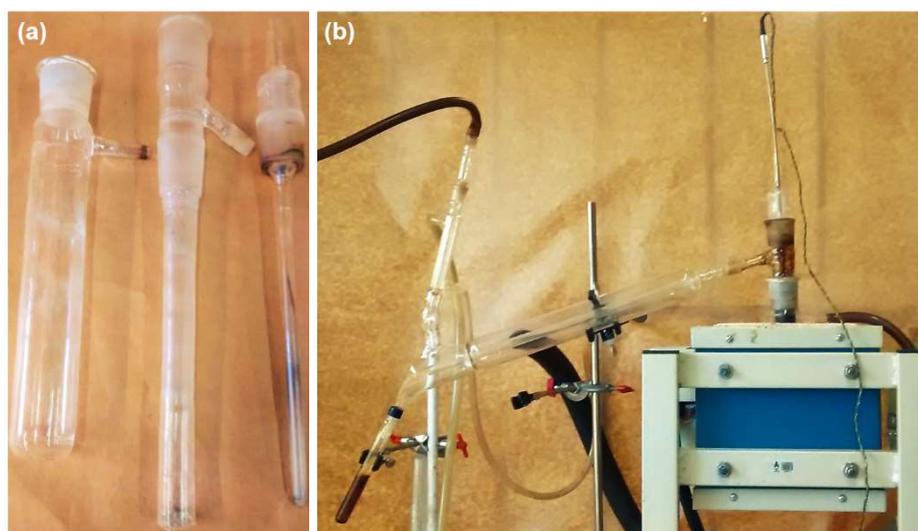


Figura 23: Reator de pirólise utilizado neste estudo. **(a)** Partes do reator de quartzo (da esquerda para a direita): parte externa (entrada do gás inerte), compartimento da amostra e compartimento do termopar. **(b)** Esquema completo do reator de pirólise rápida e suas conexões.

Para a realização dos procedimentos de pirólise, foram utilizadas 6,00 g de *silverskin*, que foi colocada dentro do reator tubular de quartzo, de maneira que a altura da amostra não ultrapassasse a do forno. O reator apresenta orifícios em sua base para a entrada do gás inerte, com vazão controlada, responsável por carrear os gases formados na pirólise para o condensador. O condensador foi mantido a uma temperatura de aproximadamente $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$, visando a condensação do bio-óleo, o qual foi coletado em frasco adaptado no término do condensador. Após colocada a biomassa no reator, um pequeno fluxo de N_2 foi aplicado no interior do reator, já montado, por aproximadamente 5 min, para garantir a atmosfera inerte. Posteriormente, o forno foi aquecido a uma taxa de aquecimento de $100\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, partindo da temperatura ambiente até temperatura final de pirólise.

Ao término do processo pirolítico, após o arrefecimento convectivo do reator, o produto sólido (carvão e cinzas) foi removido e sua massa medida em balança analítica (Modelo AR 2140, OHAUS) visando cálculos de rendimento (η), mediante a Equação 14.

$$\eta_{\text{sólidos}}(\%) = \frac{m_{\text{sólidos}}}{m_{\text{biomassa}}} \times 100 \quad (14)$$

O produto líquido coletado no frasco contido no final do condensador também foi submetido à pesagem em balança analítica, sendo que todos os frascos utilizados nas coletas dos produtos foram previamente pesados na mesma balança. A porção do produto líquido que permaneceu nas paredes internas do condensador foi removida com DCM previamente destilado. Após a evaporação do solvente, esta fração também foi pesada e adicionada à massa do produto líquido coletado no frasco contido no final do condensador. O produto da combinação destas duas frações foi denominado bio-óleo bruto, sendo constituído por uma mistura heterogênea, composta por uma fração aquosa e uma orgânica. O produto gasoso não foi coletado neste estudo. O rendimento do bio-óleo bruto foi obtido pela Equação 15.

$$\eta_{\text{Bio-óleo bruto}}(\%) = \frac{m_{\text{bio-óleo bruto}}}{m_{\text{biomassa}}} \times 100 \quad (15)$$

O rendimento do produto gasoso foi obtido pela diferença entre o rendimento de bio-óleo bruto e de produto sólido de 100%. Neste cálculo desconsiderou-se eventuais perdas de bio-óleo e produto sólido no processo.

3.4.1. Isolamento da Fração Orgânica dos Bio-óleos

Os bio-óleos brutos obtidos da pirólise de *silverskin* foram submetidos a um processo de isolamento da fração orgânica mediante sucessivas extrações líquido-líquido, utilizando-se DCM como solvente extrator. Para tanto, adicionou-se 5 mL do solvente à amostra de bio-óleo bruto, em funil de extração de 10 mL, e agitou-se a mistura por aproximadamente 1 min. Após a separação das fases, removeu-se a fração orgânica que, por sua vez, foi submetida à passagem por funil de vidro

contendo lã de vidro e sulfato de sódio anidro para remoção da água residual. Este procedimento de extração foi repetido por mais quatro vezes. Posteriormente o solvente presente na fração orgânica total foi removido por evaporação à temperatura ambiente, obtendo-se, finalmente, a fração orgânica e a aquosa. O rendimento da fração orgânica foi calculado por:

$$\eta_{\text{Fração Orgânica}} (\%) = \frac{m_{\text{Fração Orgânica}}}{m_{\text{biomassa}}} \times 100 \quad (16)$$

3.5. DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL

Tendo em vista uma avaliação mais precisa da influência dos parâmetros utilizados no processo de pirólise da *silverskin*, utilizou-se o Delineamento Composto Central (CCD). Os resultados obtidos foram avaliados mediante a aplicação de Metodologia de Superfície de Resposta (RSM) e Análise de Variância (ANOVA). Seguiu-se as seguintes etapas para a otimização do processo de produção de bio-óleo de *silverskin*:

a) seleção das variáveis que mais influenciam no processo de produção de bio-óleo no reator utilizado;

b) optou-se pelo CCD para três variáveis, consistindo em um planejamento fatorial 2^2 com quatro ensaios (2×2), mais quatro pontos axiais e três pontos centrais (PC), totalizando onze experimentos, para avaliar a influência das variáveis independentes selecionadas, que foram: temperatura final de pirólise e o vazão de N_2 . Para análise dos dados, foi utilizado o *software* STATISTICA 10;

c) realizou-se os experimentos e adquiriu-se como variável dependente o rendimento de fração orgânica de bio-óleo (item 3.4.1);

d) calculou-se os efeitos das variáveis dependentes, os respectivos erros e verificou-se sua significância estatística a um nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$);

e) verificou-se a significância do ajuste do modelo, baseados na Análise de Variância (ANOVA), determinando o coeficiente de determinação (R^2) e realizando-se Testes *F* para avaliar se a regressão foi significativa ou não;

f) se a regressão foi significativa, procedeu-se à verificação da parametricidade e homoscedasticidade dos resíduos deixados pelo modelo ajustado;

g) gerou-se as superfícies de respostas e, mediante as derivadas parciais da função obtida, definiu-se as condições operacionais ótimas de cada variável na produção da fase orgânica do bio-óleo de *silverskin*;

Os valores codificados e decodificados dos fatores (variáveis independentes) selecionados seguem nas **Tabela V** e **Tabela VI**, respectivamente. Os ensaios foram realizados em ordem aleatória. Parâmetros como taxa de aquecimento e massa de biomassa utilizada foram mantidos constantes em 100 °C.min⁻¹ e 6,00 g, respectivamente.

Tabela V: Ensaios para o delineamento composto central na ordem padrão.

Ensaio	x ₁	x ₂
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	-1,41	0
6	+1,41	0
7	0	-1,41
8	0	+1,41
9	0	0
10	0	0
11	0	0

Tabela VI: Variáveis e níveis decodificados do delineamento composto central.

	-1,41	-1	0	+1	+1,41
x ₁ : T (°C)	480	500	550	600	620
x ₂ : V (mL.min ⁻¹)	11	19	38	57	65

T: Temperatura final de pirólise; V: Vazão de N₂.

3.6. ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

3.6.1. Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente

As análises cromatográficas da fração orgânica obtida nas condições operacionais ótimas previstas pelo CCD foram realizadas em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas com analisador quadrupolar, modelo GCMS-QP2010 Ultra, Shimadzu (Kioto, Japão).

A coluna capilar utilizada na primeira dimensão foi uma OV-5, 5%-fenil-95%-dimetil polisiloxano, com 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,10 µm de espessura de fase estacionária (Ohio Valley Specialty Company, USA). Na segunda dimensão, foi utilizada uma coluna capilar DB-17MS, 50%-fenil-50%-dimetil polisiloxano, com 2,15 m de comprimento, 0,18 mm de diâmetro interno e 0,18 µm de espessura de fase estacionária, adquirida da Agilent Technologies - J&W Scientific (Palo Alto, CA, EUA).

O gás de arraste utilizado foi hélio ultrapuro, a uma vazão de 0,91 mL.min⁻¹. O volume de injeção foi de 1 µL, no modo *splitless*, realizado em injetor automático AOC 20i. As temperaturas do injetor, da interface e da fonte de íons foram mantidas a 300 °C. A energia para ionização por impacto eletrônico foi de 70 eV. O modo de análise adotado foi o de varredura de espectro total (*full scan*), com varredura de 50 a 400 Daltons. A programação de temperatura do forno foi de: temperatura inicial (40 °C), mantida por 5 min, seguido de aquecimento a 5 °C.min⁻¹, até 300 °C, permanecendo nessa temperatura por 20 min, totalizando 77 min de análise.

Foi utilizado um modulador térmico do tipo *loop* (ZX1-GC×GC, Zoex, Houston, TX, USA), que utiliza gás resfriado por nitrogênio líquido e gás aquecido pelo próprio forno do cromatógrafo. O período de modulação empregado foi de 5 s, com um período de jato quente de 375 ms.

3.6.2. Tratamento de Dados

Para o tratamento dos dados cromatográficos bidimensionais, foi utilizado o *software* GC Image 2.2b1 (Zoex Corporation, Houston, Texas, USA).

Na GC×GC, após a transformação realizada pelo *software* nos dados gerados, é produzido um diagrama de cores, nos quais os picos são representados por *blobs*. O termo *blob*, na literatura relacionada a processamento de imagem digital, significa um conjunto de pixels que são mais brilhantes, ou mais escuros, que a região ao seu redor.^[218]

A identificação positiva dos compostos presentes na fração orgânica do bio-óleo pirolítico de *silverskin* foi realizada mediante a comparação entre os tempos de retenção da primeira e segunda dimensão e dos espectros de massas obtidos para os analitos e aqueles obtidos para os padrões listados no item 3.1.

Os demais compostos foram identificados tentativamente, mediante a comparação dos espectros de massas obtidos para os analitos com os presentes na biblioteca NIST, versão 05. Foram considerados apenas os compostos que apresentaram similaridade espectral com a biblioteca de no mínimo 750%, para a análise bidimensional. Para aumentar a confiabilidade na identificação dos compostos, foram calculados, mediante a equação de Van den Dool e Kratz^[219] (Equação 17), os índices de retenção com programação linear de temperatura (LTPRI, do inglês *linear temperature programmed retention index*) para os compostos detectados. Para tanto, foi realizada a análise de uma mistura de padrões de alcanos lineares (C₆-C₃₀), preparada em hexano destilado, na concentração de 1% v/v, nas mesmas condições cromatográficas utilizadas nas análises da fração orgânica do bio-óleo estudado. Os LTPRI obtidos experimentalmente foram comparados com os reportados na literatura científica.^[220]

$$LTPRI = 100 \times \left(n + \frac{t_{R(i)} - t_{R(n)}}{t_{R(n+1)} - t_{R(n)}} \right) \quad (17)$$

Na qual:

- LTPRI é o índice de retenção com programação linear de temperatura
- $t_{R(i)}$ é o tempo de retenção do composto desconhecido;
- $t_{R(n)}$ é o tempo de retenção do alcano linear menos retido pela fase estacionária do que o composto i ;
- $t_{R(n+1)}$ é o tempo de retenção do alcano linear mais retido pela fase estacionária do que o composto i ;

Os compostos foram considerados tentativamente identificados por LTPRI apenas quando o valor da diferença (em módulo) entre o LTPRI da literatura e o experimental foi menor ou igual a 20 unidades.^[221]

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA BIOMASSA ESTUDADA

As análises termogravimétricas fornecem a temperatura inicial e final para a degradação térmica da biomassa, além de informações sobre as trocas de calor nos processos de degradação térmica. Na **Figura 24** é apresentado o resultado da análise termogravimétrica (curva em verde) e da termogravimetria derivada (curva em azul) da *silverskin* de café, nas quais é possível observar a decomposição dos principais constituintes das biomassas em função da temperatura.

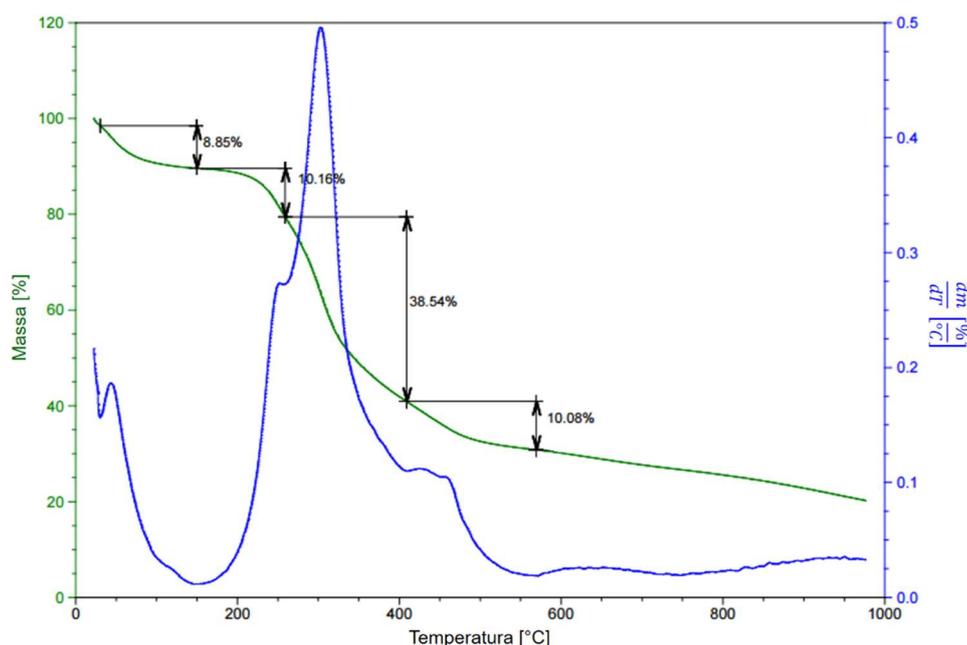


Figura 24: Resultado da análise de TGA (curva em verde) e DTG (curva em azul) da biomassa de *silverskin* de café (curva em azul).

A *silverskin* de café apresentou um perfil de degradação termogravimétrica compatível com a literatura acerca de materiais lignocelulósicos, que relata a presença de três eventos relacionados a degradação dos biopolímeros constituintes da biomassa vegetal (**Figura 25**).^[17,222,223] O primeiro destes eventos refere-se à degradação da hemicelulose, uma vez que trata-se de um polímero amorfo, apresentando uma estrutura química que pode ser decomposta em temperaturas mais baixas, principalmente entre 200 e 350 °C. Em seguida, ocorre a degradação da celulose que, por tratar-se de um homopolímero cristalino, possui uma maior

estabilidade estrutural, demandando maior temperatura para degradá-la, o que acontece principalmente entre 300 e 430 °C. Por fim, ocorre a degradação da lignina, que se decompõe num amplo intervalo de temperatura, aproximadamente entre 230 a 650 °C, uma vez que possui em sua estrutura diversas ramificações e tamanhos de cadeia, requerendo uma ampla faixa de temperatura para decompô-las.^[17,187,224,225]

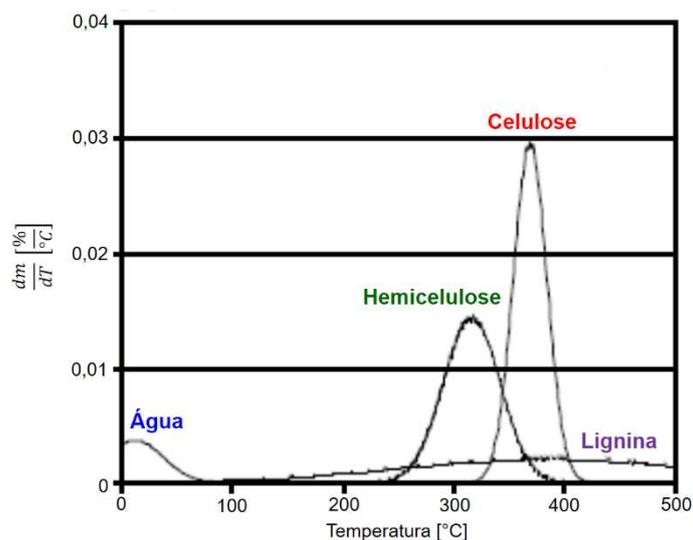


Figura 25: DTG dos constituintes da biomassa vegetal reportados na literatura. Adaptado de Jahirul *et al.*^[17]

A sobreposição destes três eventos é evidenciada no resultado da TGA (curva em verde) e da DTG (curva em azul), demonstrando o comportamento dos constituintes da *silverskin* ao longo do processo de aquecimento. Enquanto o primeiro estágio, com perda de 8,85% de massa, pode ser atribuído à perda de água e CO₂, os demais estão relacionados às degradações da hemicelulose, celulose e a lignina. Logo, o segundo evento, que corresponde a uma perda de massa de 10,16%, com taxa máxima de perda de massa em 250 °C, está relacionado à degradação da hemicelulose; o terceiro evento, com perda mássica de 38,54% e taxa máxima ocorrendo em 304 °C, está relacionado à degradação da celulose; e, finalmente, o quarto evento, que se estende até aproximadamente à temperatura de 560 °C, com perda de 10,08% de massa, está relacionado à degradação da lignina. Nesta temperatura de 550 °C restou somente um resíduo sólido correspondente à 31% da massa original da amostra. Tendo em vista esses resultados, foi construído um delineamento composto central, de forma que a variável independente correspondente à temperatura final de pirólise tivesse sua variação em torno da faixa

de temperatura na qual cessaram as perdas de massa por degradação térmica mais pronunciadas.

4.2. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE PIRÓLISE

Para execução do CCD 2² e otimização da produção da fração orgânica do bio-óleo pirolítico de *silverskin*, foram considerados a temperatura final da pirólise (x_1) e a vazão de N₂ (x_2) como variáveis independentes e rendimento de fase orgânica (y) como variável dependente. A massa de biomassa utilizada e a taxa de aquecimento do reator foram mantidas fixas em 6,00 g e 100 °C.min⁻¹. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória visando não introduzir erros sistemáticos ao delineamento. Os níveis dos fatores utilizados, seus valores codificados, bem como os valores obtidos para a variável dependente em cada um dos ensaios realizados no CCD, são demonstrados na **Tabela VII**.

Tabela VII: Variáveis e níveis utilizados (valores codificados) para o CCD e as respostas obtidas para o rendimento de fase orgânica na pirólise de *silverskin*, na ordem padrão.

Ensaio	x_1	x_2	y (%)
1	-1	-1	8,42
2	+1	-1	10,52
3	-1	+1	12,97
4	+1	+1	14,03
5	-1,41	0	11,08
6	+1,41	0	12,45
7	0	-1,41	9,30
8	0	+1,41	14,60
9	0	0	14,92
10	0	0	14,80
11	0	0	14,30

4.2.1. Modelo Linear

Primeiramente, foi ajustado um modelo linear (Equação 18) aos dados da **Tabela VII**, sendo os coeficientes determinados pelo método dos mínimos quadrados.

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 \quad (18)$$

Pode-se escrever a equação acima na forma matricial:

$$\hat{\mathbf{y}} = \mathbf{X}\mathbf{b} \quad (19)$$

onde $\hat{\mathbf{y}}$ e \mathbf{b} são as matrizes contendo respectivamente os valores previstos pelo modelo e os estimadores dos parâmetros:

$$\hat{\mathbf{y}} = \begin{bmatrix} \hat{y}_1 \\ \hat{y}_2 \\ \vdots \\ \hat{y}_{11} \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \mathbf{b} = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ b_{12} \end{bmatrix}$$

Para calcular os elementos de \mathbf{b} , cujos valores representam os estimadores para os coeficientes do modelo, utiliza-se a Equação 20:

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}^t\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}^t\mathbf{y} \quad (20)$$

Usando a **Tabela VII**, podemos escrever:

$$\begin{array}{c} \text{Respostas (y)} \\ \mathbf{y} = \begin{bmatrix} 8,4 \\ 10,5 \\ 13,0 \\ 14,0 \\ 11,1 \\ 12,5 \\ 9,3 \\ 14,6 \\ 14,9 \\ 14,8 \\ 14,3 \end{bmatrix} \end{array} \quad \text{e} \quad \begin{array}{c} \text{Média} \\ \mathbf{X} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 & +1 \\ 1 & +1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & +1 & -1 \\ 1 & +1 & +1 & +1 \\ 1 & -1,41 & 0 & 0 \\ 1 & +1,41 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -1,41 & 0 \\ 1 & 0 & +1,41 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \end{array}$$

Logo,

$$\mathbf{X}^t\mathbf{X} = \begin{bmatrix} 11 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 8 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 8 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4 \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \mathbf{X}^t\mathbf{y} = \begin{bmatrix} 137,40 \\ 5,10 \\ 15,56 \\ -1,04 \end{bmatrix}$$

Usando a Equação 20:

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}^t\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}^t\mathbf{y} = \begin{bmatrix} 0,091 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0,125 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0,125 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0,25 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 137,40 \\ 5,10 \\ 15,56 \\ -1,04 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 12,49 \\ 0,64 \\ 1,94 \\ -0,26 \end{bmatrix}$$

Dos três ensaios repetidos no ponto central, calcula-se $s^2 = 0,1081$ como uma estimativa da variância das observações. Para obter-se uma estimativa da variância dos elementos no vetor \mathbf{b} , utiliza-se a Equação 21 (sem demonstração):

$$\hat{\mathbf{V}}(\mathbf{b}) = (\mathbf{X}^t\mathbf{X})^{-1}s^2 \tag{21}$$

Logo:

$$\hat{\mathbf{V}}(\mathbf{b}) = \begin{bmatrix} 0,091 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0,125 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0,125 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0,25 \end{bmatrix} \times 0,108 = \begin{bmatrix} 0,0098 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0,0135 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0,0135 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0,027 \end{bmatrix}$$

Extraindo-se as raízes quadradas, chega-se aos erros padrões de b_0 , b_1 , b_2 e b_{12} . Mediante o teste t de Student, verifica-se a significância estatística ($p < 0,05$) somente dos coeficientes b_0 , b_1 e b_2 (**Tabela VIII**).

Tabela VIII: Valores experimentais e preditos pelo modelo linear para a variável resposta.

	Coefficientes	Erro	$t_{\text{calculado}}$	p
b_0	12,5 ±	0,1	126,0	0,0001
b_1	0,6 ±	0,1	5,5	0,0317
b_2	1,9 ±	0,1	16,7	0,0036
b_{12}	-0,26 ±	0,2	1,58	0,2546

Por conseguinte, obtém-se a seguinte equação para o modelo linear ajustado (o termo independente e os coeficientes das variáveis independentes estão acompanhadas de seus respectivos erros-padrão):

$$\hat{y} = (12,5 \pm 0,1) + (0,6 \pm 0,1)x_1 + (1,9 \pm 0,1)x_2$$

Um bom modelo de regressão estimado deve explicar satisfatoriamente as variações da variável dependente nos ensaios. Contudo, ao verificar-se os valores preditos pelo modelo e os observados para cada ensaio realizado na CCD (**Tabela IX** e na **Figura 26**), pode-se observar uma diferença considerável entre as respostas estimadas pelo modelo e as obtidas experimentalmente.

Tabela IX: Valores experimentais e preditos pelo modelo linear para a variável resposta.

Ensaio	y (%)	\hat{y} (%)
1	8,4	9,6
2	10,5	11,4
3	13,0	14,1
4	14,0	14,8
5	11,1	11,6
6	12,5	13,4
7	9,3	9,7
8	14,6	15,2
9	14,9	12,5
10	14,8	12,5
11	14,3	12,5

y : valores experimentais observados para a variável resposta; \hat{y} : valores previstos pelo modelo ajustado para a variável resposta

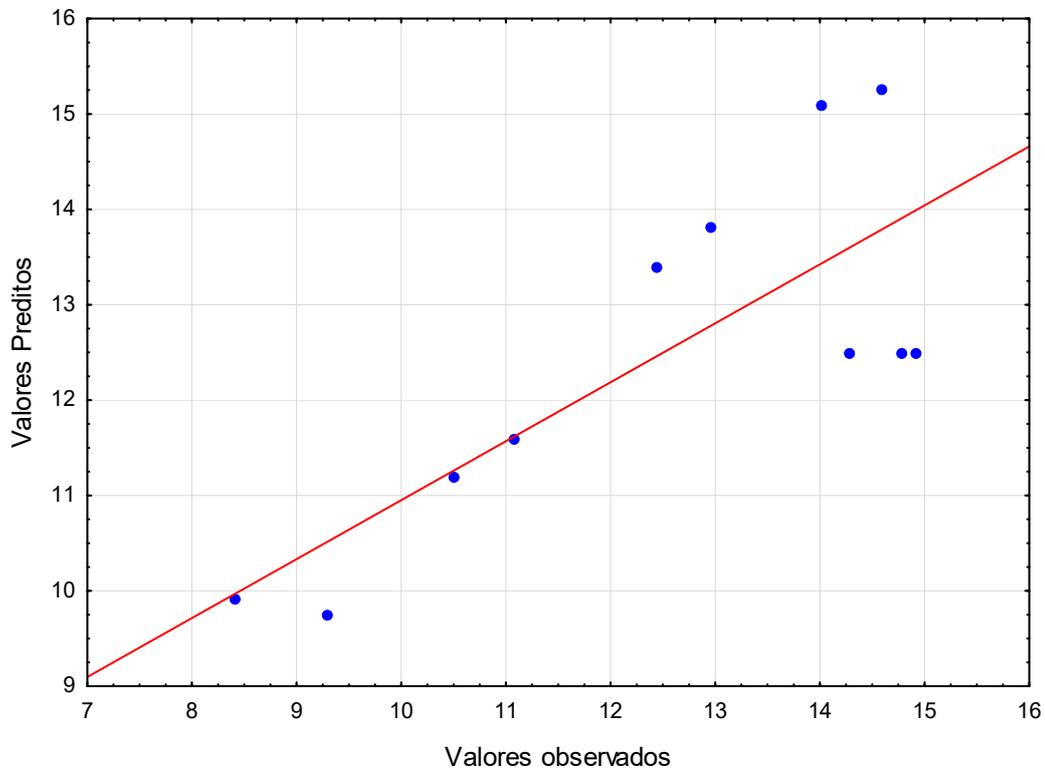


Figura 26: Gráfico de valores da variável resposta preditos para cada ensaio pelo modelo linear ajustado versus o valor experimental observado.

Ao observar-se os resultados obtidos na ANOVA (**Tabela X**) para o modelo ajustado e o gráfico dos resíduos (**Figura 27**), as suspeitas de que o modelo linear não é adequado são confirmadas.

Tabela X: Análise de variância para o modelo linear.

Fonte de variação	SQ	Nº de g. l.	MQ	F	p
Regressão	33,76	3	11,25	3,86	0,064
Resíduos	20,42	7	2,92		
Falta de Ajuste	20,20	5	4,04	37,36	0,026
Erro Puro	0,22	2	0,11		
Total	54,18	10			
% Variação Explicada:		62,32			
% Máxima Variação Explicável:		99,60			

SQ: soma quadrática da regressão; **MQ:** média quadrática da regressão.

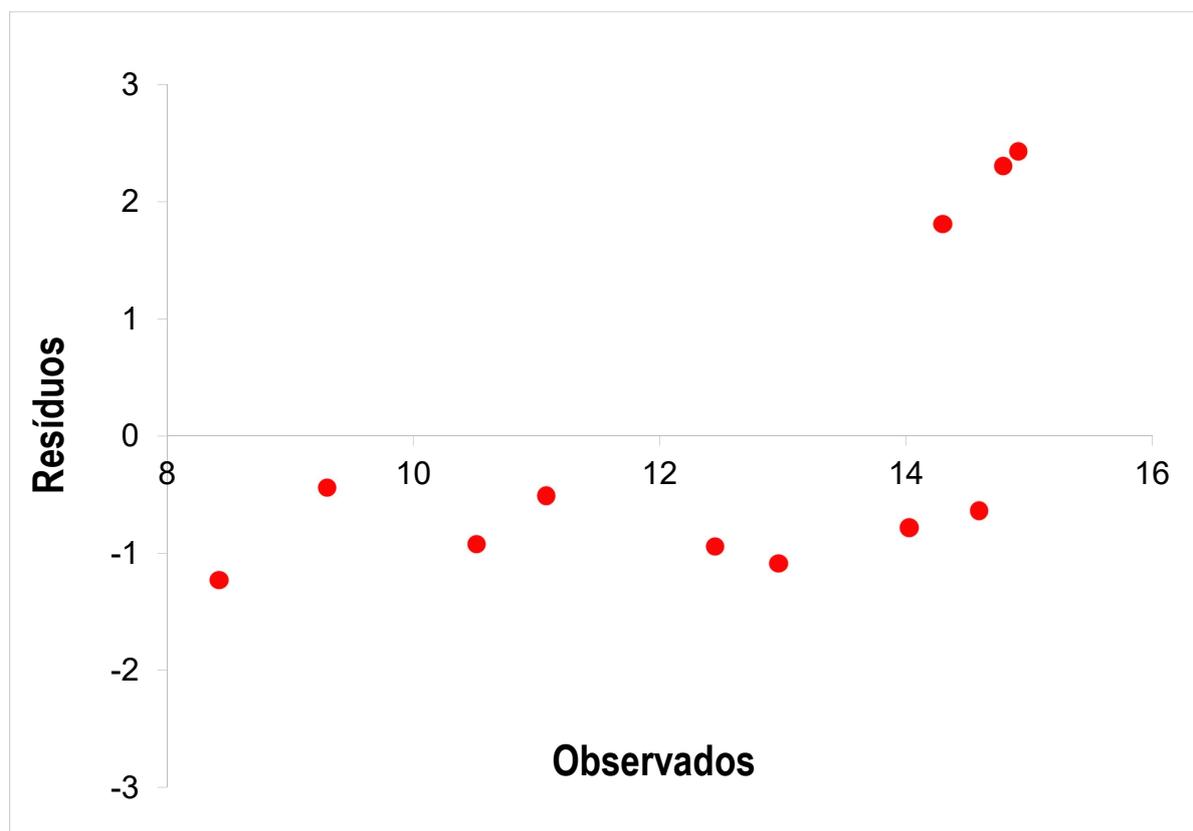


Figura 27: Gráfico de resíduos do modelo linear ajustado.

Pela ANOVA, verifica-se que a variação em torno da média devido aos parâmetros da regressão linear não foi significativa, verificada mediante o teste F , à

um nível de confiança de 95%, uma vez que esta fonte de variação apresentou um valor de p superior a 0,05. Logo, variação causada pelos resíduos foi muito pronunciada e o modelo de regressão não é capaz de representar satisfatoriamente os dados experimentais. Ademais, o modelo linear ajustado apresentou evidência de falta de ajuste significativa aos dados experimentais, uma vez que esta fonte de variação apresentou um valor de p menor que 0,05 no teste F . Outro parâmetro a ser considerado é que o modelo ajustado explicou somente 62,32% da variação em torno da média, dos 99,60% de variação explicável.

Além disso, o gráfico dos resíduos deixados pelo modelo linear ajustado demonstra visualmente a ineficiência deste, uma vez que os valores observados experimentalmente diferem muito dos preditos pelo modelo. A falta de ajuste do modelo linear fica ainda mais evidente ao verificar-se o gráfico formado pelos resíduos versus os valores preditos pelo modelo (**Figura 28**). Em vez dos pontos distribuírem-se de forma aleatória, os resíduos sugerem um padrão geométrico, no qual a região central do gráfico concentra os resíduos positivos, enquanto que os resíduos negativos se concentram nas extremidades, confirmando visualmente os resultados obtidos na ANOVA.

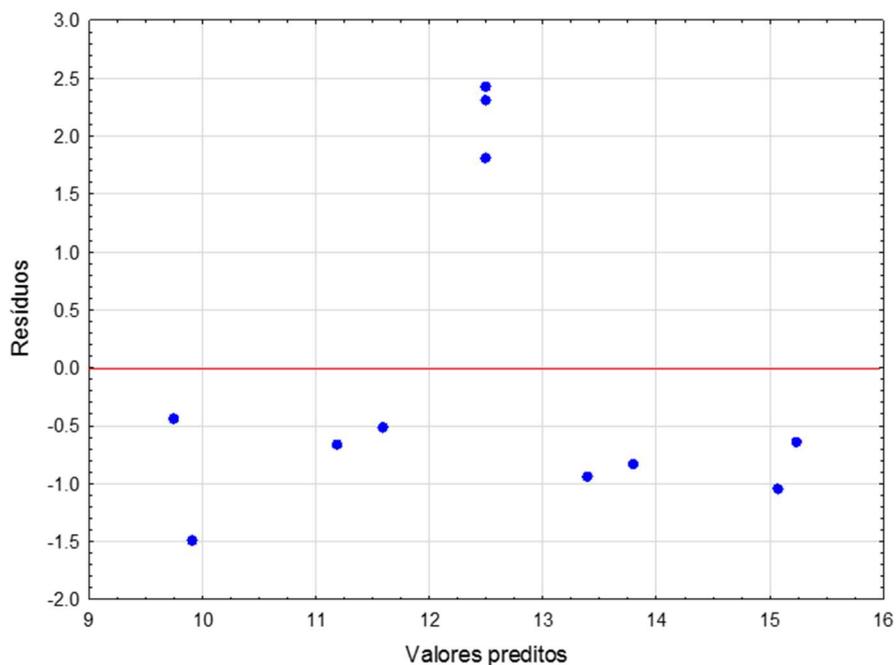


Figura 28: Gráfico de resíduos do modelo linear ajustado versus os valores preditos.

Assim, o modelo de regressão linear não apresentou um bom ajuste para a variação das respostas observadas. Dessa forma, optou-se por um modelo de maior ordem: o modelo quadrático.

4.2.2. Modelo Quadrático

Uma vez constatado que o modelo de regressão linear não se ajustou aos dados experimentais obtidos, aplicou-se o modelo polinomial de segunda ordem, ou ainda, o modelo quadrático (Equação 22), uma vez que este se mostra mais flexível que o linear, possibilitando descrever regiões onde a superfície de resposta real apresenta curvatura parabólica. Logo, esse modelo geralmente descreve de forma eficiente a superfície real.

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad (22)$$

Novamente pode-se escrever a equação acima na forma matricial, de acordo com a Equação 23:

$$\hat{\mathbf{y}} = \mathbf{Xb} \quad (23)$$

onde:

$$\hat{\mathbf{y}} = \begin{bmatrix} \hat{y}_1 \\ \hat{y}_2 \\ \vdots \\ \hat{y}_{11} \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \mathbf{b} = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ b_{11} \\ b_{22} \\ b_{12} \end{bmatrix}$$

Em seguida, aplicou-se novamente o método de mínimos quadrados aos dados, desta vez para um modelo quadrático, visando calcular-se os elementos de \mathbf{b} . Usando a **Tabela VII**, pode-se escrever:

$$\begin{array}{c}
 \text{Respostas (y)} \\
 \mathbf{y} = \begin{bmatrix} 8,4 \\ 10,5 \\ 13,0 \\ 14,0 \\ 11,1 \\ 12,5 \\ 9,3 \\ 14,6 \\ 14,9 \\ 14,8 \\ 14,3 \end{bmatrix}
 \end{array}
 \quad
 \text{e}
 \quad
 \begin{array}{c}
 \text{Média} \\
 \mathbf{X} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 \\ 1 & +1 & -1 & +1 & +1 & -1 \\ 1 & -1 & +1 & +1 & +1 & -1 \\ 1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 \\ 1 & -1,41 & 0 & +1,99 & 0 & 0 \\ 1 & +1,41 & 0 & +1,99 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -1,41 & 0 & +1,99 & 0 \\ 1 & 0 & +1,41 & 0 & +1,99 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}
 \end{array}$$

Logo,

$$\mathbf{X^tX} = \begin{bmatrix} 11 & 0 & 0 & 7,98 & 7,98 & 0 \\ 0 & 7,98 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 7,98 & 0 & 0 & 0 \\ 7,98 & 0 & 0 & 11,91 & 4 & 0 \\ 7,98 & 0 & 0 & 4 & 11,91 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 4 \end{bmatrix}$$

$$(\mathbf{X^tX})^{-1} = \begin{bmatrix} 0,333 & 0 & 0 & -0,167 & -0,17 & 0 \\ 0 & 0,125 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0,125 & 0 & 0 & 0 \\ -0,17 & 0 & 0 & 0,179 & 0,052 & 0 \\ -0,17 & 0 & 0 & 0,052 & 0,0179 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0,25 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{X^ty} = \begin{bmatrix} 137,40 \\ 5,09 \\ 15,53 \\ 92,72 \\ 93,46 \\ -1,04 \end{bmatrix}$$

Aplicando a Equação 20:

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X^tX})^{-1}\mathbf{X^ty} = \begin{bmatrix} 14,7 \\ 0,6 \\ 1,9 \\ -1,5 \\ -1,5 \\ -0,3 \end{bmatrix}$$

Dos três ensaios repetidos no ponto central, calculou-se $s^2 = 0,1081$ como uma estimativa da variância das observações. Resolvendo-se a Equação 20 e utilizando o teste t de Student, verifica-se a significância estatística a um nível de 95% de confiança ($p < 0,05$) somente dos coeficientes b_0 , b_1 , b_2 , b_{11} e b_{22} (**Tabela XI**):

Tabela XI: Valores experimentais e preditos pelo modelo quadrático para a variável resposta.

	Coefficientes	Erro	$t_{\text{calculado}}$	p
b_0	14,7 ± 0,2		77,3	0,0002
b_1	0,6 ± 0,1		5,5	0,0317
b_2	1,9 ± 0,1		16,7	0,0036
b_{11}	-1,5 ± 0,1		11,2	0,0079
b_{22}	-1,5 ± 0,1		10,5	0,0089
b_{12}	-0,26 ± 0,2		1,58	0,2546

Por conseguinte, obtém-se a seguinte equação para o modelo quadrático ajustado (o termo independente e os coeficientes das variáveis independentes estão acompanhadas de seus respectivos erros-padrão):

$$\hat{y} = (14,7 \pm 0,2) + (0,6 \pm 0,1)x_1 + (1,9 \pm 0,1)x_2 - (1,5 \pm 0,1)x_1^2 - (1,5 \pm 0,1)x_2^2$$

Logo, os valores preditos pelo modelo quadrático e os observados para cada ensaio realizado na CCD podem ser observados na **Tabela XII** e na **Figura 29**, nas quais podemos verificar uma apreciável concordância entre as respostas estimadas pelo modelo e as observadas experimentalmente, que pode ser melhor visualizada no gráfico de valores preditos pelo modelo versus os valores observados, uma vez que a variável dependente medida nos ensaios aproximou-se muito da reta identidade.

Tabela XII: Valores experimentais e preditos pelo modelo quadrático para a variável resposta.

Ensaio	y (%)	\hat{y} (%)
1	8,4	8,8
2	10,5	10,6
3	13,0	13,2
4	14,0	14,0
5	11,1	10,7
6	12,5	12,5
7	9,3	9,03
8	14,6	14,5
9	14,9	14,7
10	14,8	14,7
11	14,3	14,7

y : valores experimentais observados para a variável resposta; \hat{y} : valores previstos pelo modelo ajustado para a variável resposta

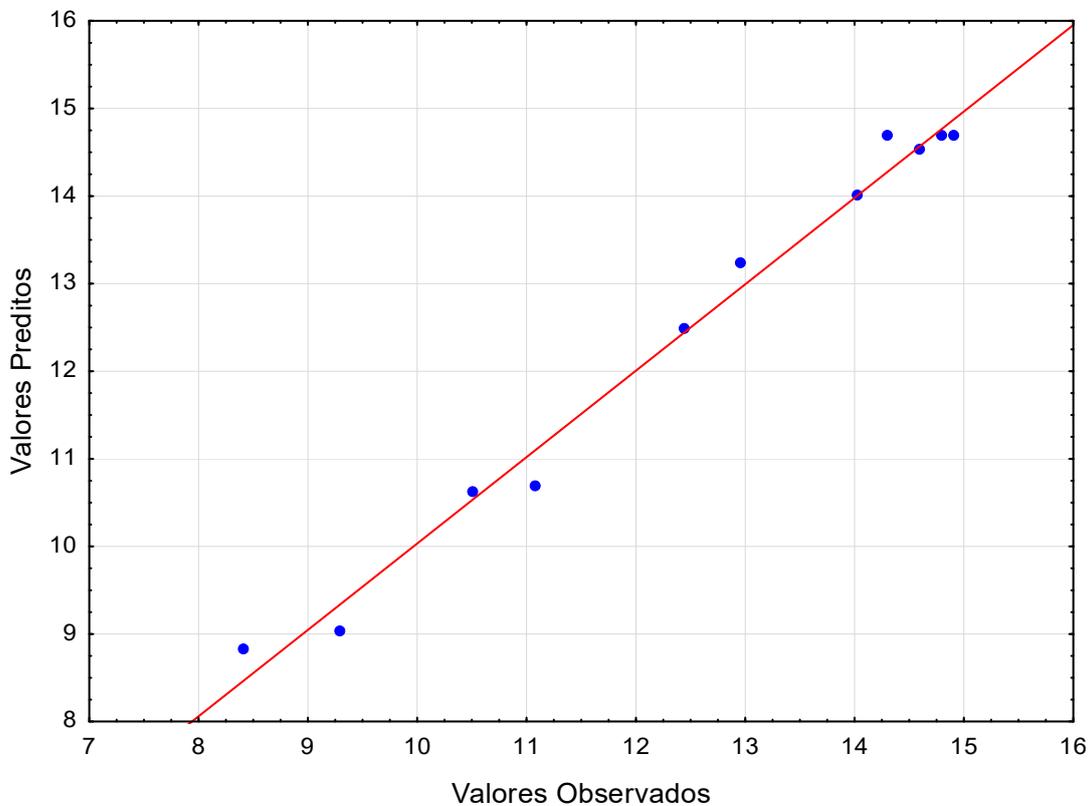


Figura 29: Gráfico de valores da variável resposta preditos para cada ensaio pelo modelo quadrático ajustado versus o valor experimental observado.

Ao contrário do que foi observado para o modelo linear, o modelo quadrático ajustado apresenta-se adequado, de acordo com os resultados obtidos na ANOVA (Tabela XIII) e o gráfico dos resíduos (Figura 30).

Tabela XIII: Análise de variância para o modelo quadrático.

Fonte de variação	SQ	Nº de g. l.	MQ	F	p
Regressão	53,49	5	10,70	77,65	0,000098
Resíduos	0,69	5	0,14		
Falta de Ajuste	0,47	3	0,16	1,46	0,4318
Erro Puro	0,22	2	0,11		
Total	54,18	10			
% Variação Explicada:		98,73			
% Máxima Variação Explicável:		99,60			

SQ: soma quadrática da regressão; *MQ*: média quadrática da regressão.

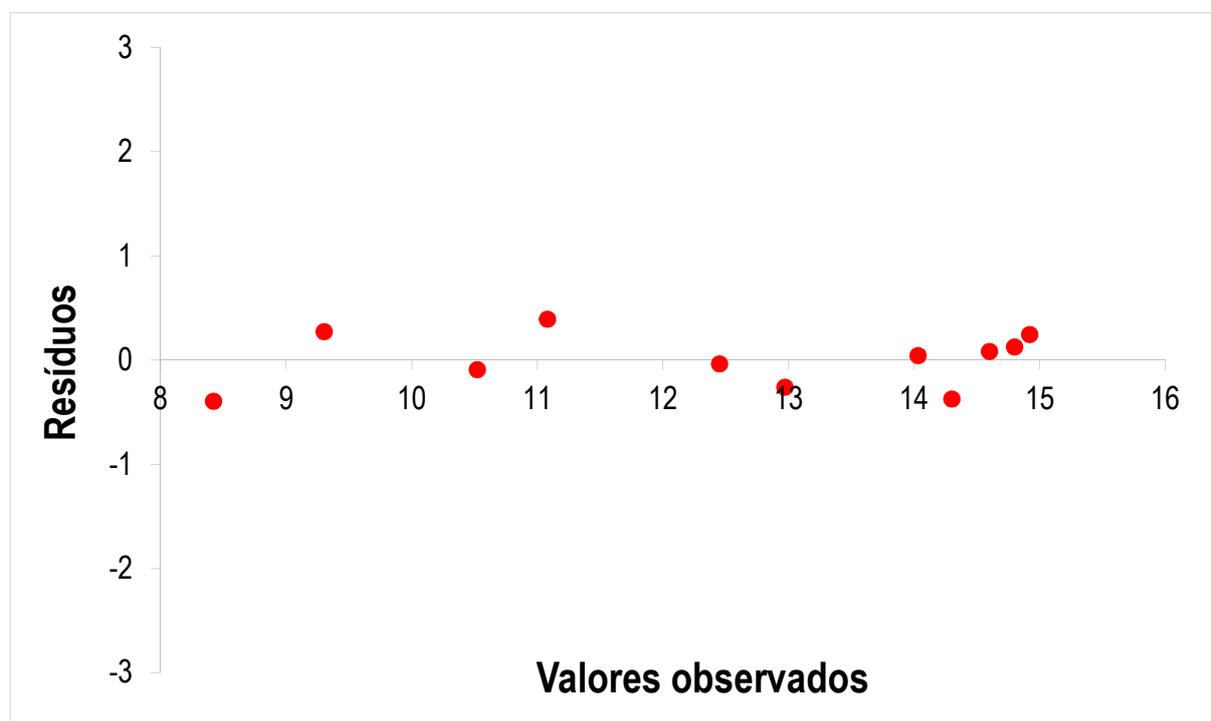


Figura 30: Gráfico de resíduos do modelo quadrático ajustado.

Pela ANOVA, fica evidente que o modelo quadrático ajustado apresenta uma menor falta de ajuste e, portanto, é melhor do que o linear. Este fato fica comprovado mediante o teste *F* envolvendo esta fonte de variação, uma vez que não existe

nenhuma evidência de falta de ajuste, no nível de 95% de confiança ($p > 0,05$). Além disso, o modelo quadrático ajustado explica 98,73% da variação em torno da média, dos 99,60% de variação explicável. Ademais, a variação em torno da média devido aos parâmetros da regressão foi significativa, verificada mediante o teste F , à um nível de confiança de 99,99%, uma vez que esta fonte de variação apresentou um valor de p inferior a 0,0001. Finalmente, os gráficos dos resíduos deixados pelos dois modelos comprovam visualmente a superioridade do modelo quadrático ajustado.

Entretanto, nem sempre uma regressão dada como significativa pelo teste F é útil para realizar previsões, uma vez que a faixa de variação coberta pelos fatores estudados seja pequena demais, fazendo com que o efeito sobre a resposta fique mascarado pela extensão do erro experimental. Segundo Barros Neto, Scarmínio e Bruns (1995),^[212] para que uma regressão não seja somente estatisticamente significativa, mas também válida para fins preditivos, o valor da razão MQ_R/MQ_r , ou seja, o $F_{\text{calculado}}$, deve ser pelo menos dez vezes superior ao o valor de F_{tabelado} , e o coeficiente de determinação deve ser maior ou igual a 60%. Tendo em consideração o referido, o modelo quadrático mostrou-se adequado para fins preditivos uma vez que as condições foram amplamente satisfeitas, com um coeficiente de determinação de 98,73% e razão $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$ ($77,65/3,45$) $\approx 22,51$.

Como o modelo utilizado neste trabalho tem como base a estatística paramétrica, um pressuposto importante que deve ser verificado é a normalidade dos resíduos da regressão. A **Figura 31** mostra que os resíduos se distribuem razoavelmente próximos da normalidade, representada pela reta no gráfico, não comprometendo o pressuposto de parametricidade da ANOVA. Esse resultado vai ao encontro do expresso no teorema do limite central:

Se a flutuação total numa certa variável aleatória for o resultado da soma das flutuações de muitas variáveis independentes e de importância mais ou menos igual, a sua distribuição tenderá para a normalidade, não importa qual seja a natureza das distribuições das variáveis individuais.^[212]

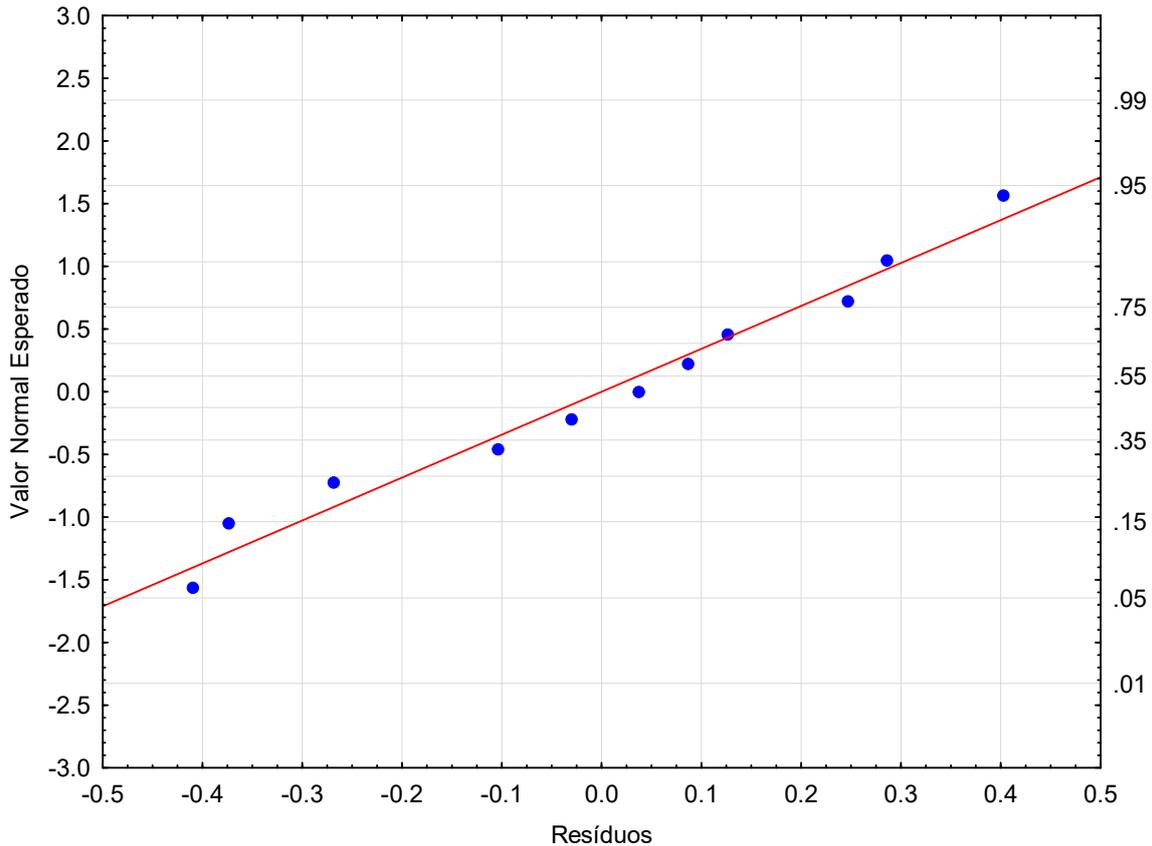


Figura 31: Distribuição dos resíduos do modelo quadrático ajustado frente à normalidade.

Outra suposição importante do modelo ajustado é a de que os resíduos possuem variância constante ao longo da faixa estudada. A essa hipótese é dado o nome de homoscedasticidade. Se o princípio de homoscedasticidade não for satisfeito, o método de mínimos quadrados não produz os melhores estimadores e o teste F pode ser imensamente afetado.^[212] A verificação da homoscedasticidade é realizada analisando o gráfico de valores preditos pelo modelo versus os resíduos (**Figura 32**). Observa-se que não há padrões aparentemente apreciáveis no gráfico. Portanto, a suposição de homoscedasticidade dos resíduos é válida para o modelo ajustado.

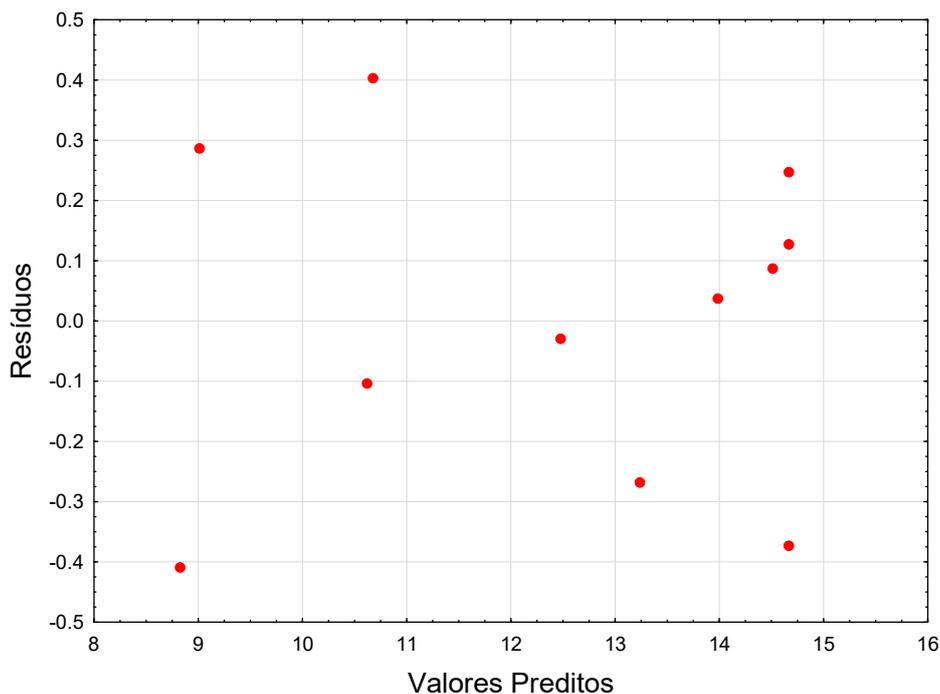


Figura 32: Gráfico de valores preditos pelo modelo versus os resíduos.

Diante do exposto, uma vez que o modelo se apresenta adequado para a predição dos rendimentos de fase orgânica do bio-óleo de *silverskin* em função das variáveis independentes temperatura final de pirólise e vazão de N_2 , o polinômio do modelo quadrático obtido foi utilizado para a construção de uma superfície de resposta (**Figura 33**) e o respectivo diagrama de curvas de nível (**Figura 34**).

Analisando ainda os coeficientes do modelo quadrático ajustado, verifica-se que os termos quadráticos são todos negativos, indicando que existe um valor máximo de rendimento de fase orgânica que pode ser obtido na faixa das variáveis independentes estudadas.

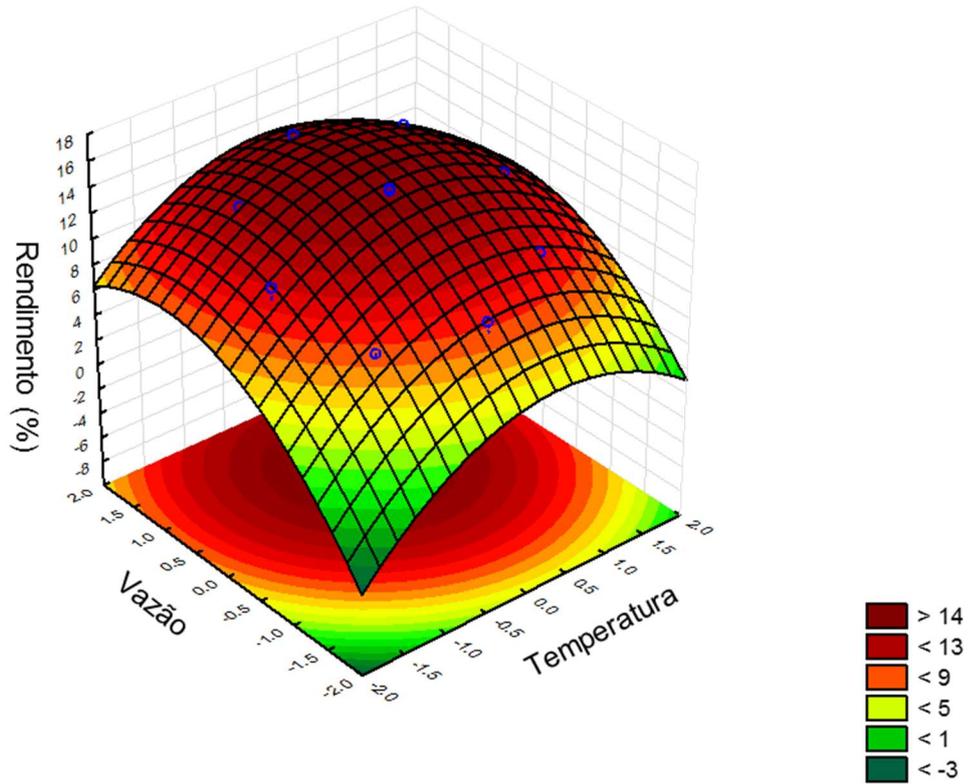


Figura 33: Superfície de resposta do modelo quadrático ajustado.

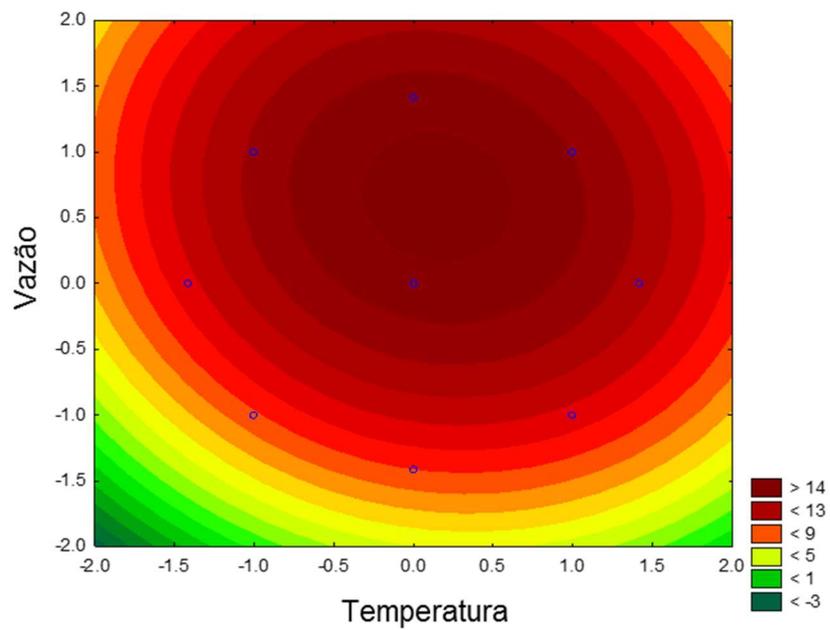


Figura 34: Diagrama de curvas de nível do modelo quadrático ajustado.

4.2.2.1. Localização do Ponto Ótimo

Os parâmetros analisados até aqui, ou seja, a temperatura final de pirólise e a vazão de N₂, bem como os cálculos realizados foram necessários para a construção de um modelo adequado e possível de ser utilizado para otimizar as condições de pirólise para a produção de fase orgânica de bio-óleo de *silverskin*. Dessa forma, o modelo quadrático ajustado representado pela função abaixo mostrou-se bem ajustado:

$$\hat{y} = (14,7 \pm 0,2) + (0,6 \pm 0,1)x_1 + (1,9 \pm 0,1)x_2 - (1,5 \pm 0,1)x_1^2 - (1,5 \pm 0,1)x_2^2$$

A partir daí, para calcular-se os valores das variáveis independentes que maximizarão a resposta, é preciso verificar seu valor no ponto estacionário da superfície onde, do cálculo diferencial, sabe-se que a primeira derivada da função é igual a zero. Logo, derivando a função do modelo em relação a cada uma das variáveis independentes:

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial x_1} = 0,6 - 3,0x_1 \qquad \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_2} = 1,9 - 3,0x_2$$

Igualando as derivadas a zero e isolando as respectivas variáveis independentes, chega-se aos valores $x_1 = 0,2$ (ou seja, 560 °C, em valor decodificado) e $x_2 = 0,6$ (49,4 mL.min⁻¹ de N₂, em valor decodificado).

Finalmente, substituindo os valores encontrados para as variáveis independentes no ponto máximo da superfície, encontra-se que o rendimento estimado para essas condições vale 15,4%

Tendo em vista a validação experimental do modelo, foram realizados mais três experimentos, desta vez utilizando as condições ótimas encontradas. A média dos rendimentos encontrados foi (15,2 ± 0,3)%, que não se difere significativamente do valor predito, a um nível de confiança de 95%. Os rendimentos encontrados para a fração aquosa, sólidos e gases nesta condição foram (17,9 ± 0,3)%, (29,8 ± 0,1)% e (37,2 ± 0,5)%, respectivamente.

O parâmetro da temperatura encontra-se em concordância com estudos prévios realizados no mesmo reator de pirólise empregado na presente pesquisa. Em

um estudo da pirólise do resíduo de *Eucalyptus sp.*, realizada por Torri (2013)^[226], foram investigadas as temperaturas finais de pirólise de 400 °C, 550 °C e 700 °C, tendo-se encontrado 550°C como sendo a melhor temperatura estudada em termos de rendimento de bio-óleo bruto. Em outro estudo, *Faccini et al.* (2012) investigaram três temperaturas finais para a pirólise do resíduo de eucalipto, 350 °C, 450 °C e 550 °C. Os autores encontraram 550°C como sendo a melhor condição estudada, em termos de rendimento de siringol, composto majoritário deste bio-óleo. Entretanto, os pesquisadores citados não estabeleceram uma modelagem matemática polinomial em seus estudos, de forma que não desenvolveram um modelo preditivo para o rendimento de bio-óleo em função dos parâmetros utilizados na pirólise das respectivas biomassas estudadas. Ademais, não foram levadas em consideração as possíveis interações entre as variáveis independentes investigadas e como estas afetam o rendimento do produto final. Sendo assim, a otimização realizada nesta presente pesquisa mostra-se importante para um estudo mais detalhado acerca de como as variáveis independentes avaliadas afetam o rendimento da fração orgânica do bio-óleo, que representa a porção do produto final com maior interesse econômico associado.

4.3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA POR CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM ANALISADOR QUADRUPOLAR

A GC/qMS, apesar de apresentar-se como uma técnica amplamente utilizada para fins de caracterização de bio-óleos, não possui o poder de resolução e análise capaz de elucidar de forma detalhada a composição química desses, uma vez que se estima que somente 25-40% do total dos seus componentes são identificados.^[8] Embora alguns autores sugiram o fracionamento prévio do bio-óleo como uma alternativa para a identificação de um maior número de compostos, esta abordagem apresenta-se morosa e trabalhosa, envolvendo o uso indesejável de grandes quantidades de solvente, além de possibilitar a ocorrência de perdas durante essas etapas adicionais de fracionamento.^[27]

A GC×GC/qMS apresenta-se como uma ferramenta analítica poderosa, devido a sua maior capacidade de pico, seletividade, detectabilidade, eluição estruturalmente

organizada dos analitos no plano bidimensional, entre outros aspectos.^[45,192] Sendo assim, o uso desta técnica permite o estudo de matrizes complexas tais como petróleo,^[192] óleos essenciais,^[221,227,228] amostras de origem ambiental,^[229] alimentos^[230] e bio-óleos.^[15,24,87,136]

Para a análise por GC×GC/qMS, foi destinado o bio-óleo obtido nas condições ótimas de pirólise, estimadas mediante o modelo quadrático ajustado aos dados experimentais. A **Figura 35** apresenta o diagrama de cores obtido mediante análise da fração orgânica do bio-óleo obtido pela pirólise de *silverskin*, mostrando o perfil cromatográfico obtido utilizando o sistema GC×GC/qMS. A **Tabela XIV** apresenta os compostos tentativa e positivamente identificados e suas respectivas classes, bem como seus tempos de retenção na primeira (1t_R) e segunda (2t_R) dimensão, volumes percentuais (%V), índices de retenção experimentais (LTPRI_{Exp}) e da literatura (LTPRI_{Lit}) e a diferença entre o índice de retenção experimental e da literatura (Δ LTPRI = LTPRI_{Exp} - LTPRI_{Lit}). Para avaliar a contribuição de cada composto para o volume total foi utilizada uma abordagem semi-quantitativa, que desconsidera o fator de resposta de cada composto e apenas considera a diferença de área entre os picos. Nessa abordagem, a soma de todos os volumes dos picos detectados (desconsiderando-se os volumes correspondentes à sangria da coluna e solvente) foi considerada 100% da amostra e para cada pico foi calculado o volume percentual relativo (a razão entre o volume do pico e o volume total, multiplicada por 100).

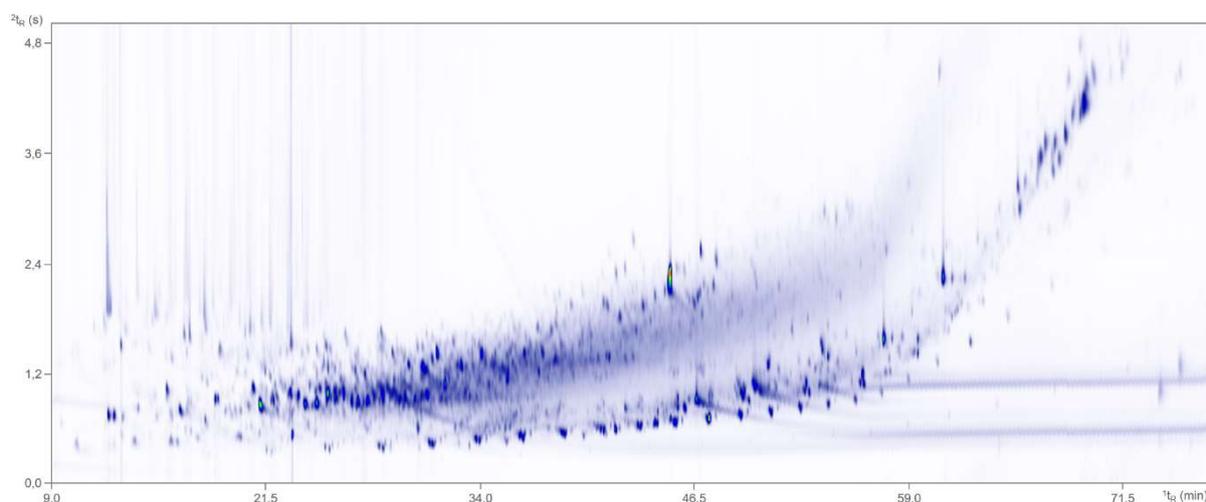


Figura 35: Resultado da análise da fração orgânica do bio-óleo pirolítico oriundo de *silverskin* de café por GC×GC/qMS, expresso na forma de diagrama de cores. Condições cromatográficas descritas na Parte Experimental, item 3.6.1.

Tabela XIV: Resultados das análises por GC×GC/qMS do bio-óleo obtido a partir da pirólise de *silverskin* de café.

#	Composto	Classe	¹ t _R (min)	² t _R (s)	%V	LTPRI _{Exp}	LTPRI _{Lit}	ΔLTPRI
1	Ácido Propanoico	Ácido	10,42	0,45	0,12	702	702	0
2	1-Metilpirrol	Nitrogenado	12,08	0,66	0,12	745	743	2
3	Piridina	Nitrogenado	12,25	0,75	0,38	750	753	-3
4	Pirrol	Nitrogenado	12,58	0,75	0,30	759	759	0
5	Tolueno	HC Aromático	13,00	0,54	0,20	770	772	-2
6	2,2,5-Trimetilhexano	HC Saturado	13,08	0,72	0,16	772	789	-17
7	Ciclopentanona	Cetona	14,00	0,81	0,18	796	797	-1
8	1-Etilpirrol	Nitrogenado	14,83	0,63	0,03	817	815	2
9	α-Picolina	Nitrogenado	15,00	0,72	0,35	821	821	0
10	Furfural ¹	Aldeído	15,67	0,93	0,07	839	835	4
11	Ciclopentenona	Cetona	15,67	1,02	0,29	838	835	3
12	Ácido Isovalérico	Ácido	15,92	0,48	0,17	844	843	1
13	α-Metilciclopentanona	Cetona	16,00	0,72	0,16	846	848	-2
14	Ácido α-Metilbutírico	Ácido	16,25	0,45	0,10	852	850	2
15	2-Furan-metanol	Furano	16,42	0,81	0,34	856	856	0
16	Etilbenzeno	HC Aromático	16,75	0,60	0,25	865	862	3
17	γ-Picolina	Nitrogenado	16,83	0,81	0,14	867	862	5
18	Acetato Acetonílico	Éster	16,92	0,90	0,08	869	867	2
19	p-Xileno	HC Aromático	17,08	0,57	0,68	873	871	2
20	Estireno	HC Aromático	17,92	0,69	0,66	894	893	1
21	o-Xileno	HC Aromático	18,00	0,63	0,17	894	896	-2

#	Composto	Classe	¹ t _R (min)	² t _R (s)	%V	LTPRI _{Exp}	LTPRI _{Lit}	ΔLTPRI
22	2-Metil-2-ciclopentenona	Cetona	18,50	0,93	0,23	909	908	1
23	2-Acetilfurano	Furano	18,67	0,93	0,16	914	914	0
24	Butirolactona	Éster	18,75	1,47	0,25	916	915	1
25	2,5-Dimetilpirrol	Nitrogenado	19,08	0,78	0,09	925	937	-12
26	2,4-Lutidina	Nitrogenado	19,42	0,75	0,09	934	932	2
27	β-Angelica lactona	Éster	19,75	1,20	0,08	943	946	-3
28	Ácido Isocaproico	Ácido	20,00	0,51	0,30	950	949	1
29	2,3-Lutidina	Nitrogenado	20,00	0,78	0,13	950	952	-2
30	γ-Pentalactona	Éster	20,25	1,20	0,07	957	950	7
31	n-Propilbenzeno	HC Aromático	20,33	0,60	0,15	957	955	2
32	m-Etiltolueno	HC Aromático	20,58	0,63	0,39	966	968	-2
33	3-Metil-2-ciclopentenona	Cetona	20,75	1,05	0,48	970	973	-3
34	Ácido Caproico	Ácido	21,08	0,54	0,09	980	981	-1
35	Fenol ¹	Fenol	21,17	0,84	0,98	982	980	2
36	o-Etiltolueno	HC Aromático	21,25	0,66	0,75	984	980	4
37	Anilina	Nitrogenado	21,25	1,05	0,07	984	977	7
38	1-Deceno	HC Alifático Ins.	21,50	0,36	0,40	989	993	-4
39	Benzonitrila	Nitrogenado	21,50	1,02	0,12	991	992	-1
40	Decano ¹	HC Saturado	21,75	0,33	0,20	998	1000	-2
41	2,6-Dimetil 2,6-octadieno	HC Alifático Ins.	21,75	0,40	0,14	998	990	8
42	2-Norbornanona	Cetona	21,92	0,90	0,48	1002	983	19
43	3,5-Dimetil-2(5H)-furanona	Furanona	22,00	1,08	0,08	1005	993	12
44	2,3,5-Trimetilpirrol	Nitrogenado	22,08	0,81	0,23	1007	995	12
45	2-Butiltetrahidrofurano	Furano	22,08	0,96	0,21	1007	1026	-19

#	Composto	Classe	¹ t _R (min)	² t _R (s)	%V	LTPRI _{Exp}	LTPRI _{Lit}	ΔLTPRI
46	3-Careno	HC Alifático Ins.	22,33	0,51	0,09	1014	1011	3
47	N-Acetil-4H-piridina	Nitrogenado	22,58	1,05	0,10	1022	1038	-16
48	<i>p</i> -Ment-1-eno	HC Alifático Ins.	22,75	0,48	0,13	1027	1026	1
49	<i>o</i> -Cimeno	HC Aromático	22,75	0,69	0,07	1027	1028	-1
50	3-Metil-1,2-ciclopentanodiona ¹	Cetona	22,92	0,99	0,68	1032	1043	-11
51	Silvestreno	HC Alifático Ins.	23,00	0,54	0,93	1034	1032	2
52	2,3-dimetil-2-ciclopentenona	Cetona	23,33	0,96	0,59	1044	1040	4
53	<i>o</i> -Cresol	Fenol	23,75	0,87	0,77	1056	1054	2
54	Butilbenzeno	HC Aromático	23,92	0,63	0,13	1061	1061	0
55	2-Acetilpirrol	Nitrogenado	24,00	1,08	0,17	1063	1062	1
56	2,3,4-Trimetil-2-ciclopenten-1-ona	Cetona	24,17	0,84	0,13	1068	1071	-3
57	Ácido Heptanoico	Ácido	24,33	0,54	0,10	1073	1076	-3
58	<i>p</i> -Cresol ¹	Fenol	24,42	0,87	1,08	1076	1078	-2
59	3-Etil-2-ciclopenten-1-ona	Cetona	24,58	1,05	0,31	1080	1065	15
60	1-Undeceno	HC Alifático Ins.	24,92	0,39	0,12	1090	1091	-1
61	<i>o</i> -Guaiacol ¹	Fenol	25,08	0,99	1,19	1095	1096	-1
62	Undecano ¹	HC Saturado	25,08	5,37	0,31	1095	1100	-5
63	(<i>E</i>)-2-Undeceno	HC Alifático Ins.	25,33	0,42	0,05	1103	1104	-1
64	2,6-Xilenol	Fenol	25,58	0,93	0,57	1111	1108	3
65	(<i>Z</i>)-2-Undeceno	HC Alifático Ins.	25,67	0,42	0,05	1114	1114	0
66	Maltol	Álcool	25,83	1,14	0,16	1119	1114	5
67	3-Etil-2-hidróxi-2-ciclopenten-1-ona	Cetona	26,00	0,96	0,82	1124	1140	-16
68	Succinimida	Nitrogenado	26,08	1,10	0,10	1127	1117	10
69	<i>o</i> -Etilfenol	Fenol	26,50	0,87	0,68	1141	1138	3

#	Composto	Classe	¹ t _R (min)	² t _R (s)	%V	LTPRI _{Exp}	LTPRI _{Lit}	ΔLTPRI
70	Nicotinato de Metila	Nitrogenado	26,67	1,05	0,22	1146	1145	1
71	<i>p</i> -Xilenol ¹	Fenol	26,83	0,90	0,74	1151	1151	0
72	3-Metilindeno	Indeno	27,17	0,90	0,52	1162	1155	7
73	<i>n</i> -Pentilbenzeno	HC Aromático	27,25	0,63	0,21	1165	1163	2
74	<i>p</i> -Etilfenol	Fenol	27,42	0,90	0,85	1170	1168	2
75	3,4-Xilenol ¹	Fenol	27,75	0,96	1,05	1181	1182	-1
76	Mesitol	Fenol	28,08	0,90	0,20	1192	1199	-7
77	1-Dodeceno	HC Alifático Ins.	28,08	0,42	0,17	1192	1192	0
78	<i>p</i> -Creosol	Fenol	28,33	0,93	1,59	1200	1195	5
79	Dodecano ¹	HC Saturado	28,33	0,39	0,23	1200	1200	0
80	<i>o</i> -Benzenodiol ¹	Fenol	28,58	1,05	0,47	1209	1200	9
81	Hidroquinona ¹	Fenol	28,67	1,02	0,53	1211	1220	-9
82	(<i>E</i>)-2-Dodeceno	HC Alifático Ins.	28,75	0,42	0,09	1214	1205	9
83	Coumarano	Furano aromático	28,92	1,02	1,25	1220	1221	-1
84	6-Etil- <i>m</i> -cresol	Fenol	29,25	0,90	0,94	1231	1240	-9
85	4-Etil- <i>m</i> -cresol	Fenol	29,58	0,93	1,28	1243	1239	4
86	(<i>Z</i>)-2-Decenal	Aldeído	29,75	0,48	0,08	1249	1250	-1
87	Benzenopropanonitrila	Nitrogenado	29,83	1,29	0,42	1251	1250	1
88	α-Picolinamida	Nitrogenado	30,33	1,47	0,16	1269	1268	1
89	Resorcinol ¹	Fenol	30,58	1,29	1,71	1277	1272	5
90	Isopseudocumenol	Fenol	30,58	0,96	0,98	1277	1276	1
91	<i>p</i> -Etilguaiacol	Fenol	30,92	0,96	1,52	1289	1287	2
92	1-Trideceno	HC Alifático Ins.	31,00	0,45	0,26	1291	1292	-1
93	1-Indanona	Indanona	31,17	1,35	0,37	1297	1307	-10
94	Tridecano ¹	HC Saturado	31,17	0,45	0,35	1297	1300	-3

#	Composto	Classe	¹ t _R (min)	² t _R (s)	%V	LTPRI _{Exp}	LTPRI _{Lit}	ΔLTPRI
95	Carvacrol	Fenol	31,25	0,93	0,23	1300	1300	0
96	Indol	Nitrogenado	31,42	1,44	0,74	1306	1300	6
97	α-Metilnaftaleno	HC Aromático	31,67	1,08	0,49	1315	1316	-1
98	(Z)-2-Trideceno	HC Alifático Ins.	31,67	0,48	0,08	1315	1315	0
99	p-Vinilguaiacol	Fenol	31,92	1,08	0,95	1324	1321	3
100	β-Metilnaftaleno	HC Aromático	32,17	1,14	0,71	1333	1318	15
101	Orcinol	Fenol	32,67	1,29	0,34	1352	1369	-17
102	Siringol ¹	Fenol	32,83	1,29	0,80	1358	1357	1
103	m-Eugenol	Fenol	33,08	0,99	0,85	1367	1362	5
104	Heptilbenzeno	HC Aromático	33,17	0,69	0,32	1370	1369	1
105	Farnesano	HC Saturado	33,25	0,46	0,08	1373	1373	0
106	p-Propilguaiacol	Fenol	33,33	0,93	0,60	1376	1376	0
107	1-Tetradeceno	HC Alifático Ins.	33,75	0,48	0,43	1391	1392	-1
108	Tetradecano ¹	HC Saturado	33,92	0,48	0,32	1397	1400	-3
109	β-Metilindol	Nitrogenado	34,08	1,41	0,90	1403	1401	2
110	(Z)-β-Cariofileno	HC Alifático Ins.	34,25	0,60	0,40	1410	1411	-1
111	cis-Isoeugenol	Fenol	34,50	1,08	0,87	1419	1423	-4
112	Tujopseno	HC Alifático Ins.	34,92	0,66	0,15	1435	1429	6
113	Seicheleno	HC Alifático Ins.	35,25	0,69	0,16	1448	1448	0
114	3-Etiltridecano	HC Saturado	35,42	0,48	0,17	1455	1464	-9
115	(E)-Isoeugenol	Fenol	35,58	1,14	1,42	1461	1465	-4
116	Octilbenzeno	HC Aromático	35,92	0,72	0,19	1474	1475	-1
117	α-Selineno	HC Alifático Ins.	36,08	0,75	0,24	1481	1483	-2
118	1-Pentadeceno	HC Alifático Ins.	36,33	0,54	0,46	1490	1492	-2
119	Eremofileno	HC Alifático Ins.	36,33	0,81	0,25	1490	1489	1
120	2,3-Dimetilindol	Nitrogenado	36,50	1,41	0,90	1497	1502	-5

#	Composto	Classe	¹ t _R (min)	² t _R (s)	%V	LTPRI _{Exp}	LTPRI _{Lit}	ΔLTPRI
121	Pentadecano ¹	HC Saturado	36,50	0,48	0,36	1497	1500	-3
122	<i>cis</i> -α-Bisaboleno	HC Alifático Ins.	37,00	0,72	0,21	1517	1509	8
123	β-Fenilpropionamida	Nitrogenado	37,33	1,71	0,24	1531	1528	3
124	5- <i>tert</i> -Butilpirogolol	Fenol	37,42	1,20	0,73	1534	1526	8
125	Elemol	Álcool	37,83	0,78	0,26	1552	1550	2
126	1,4,6-Trimetilnaftaleno	HC Aromático	37,92	1,14	0,35	1555	1545	10
127	α-Aminonaftaleno	Nitrogenado	38,08	1,68	0,48	1562	1550	12
128	β-(4-Hidroxifenil)propionitrila	Nitrogenado	38,42	1,71	0,18	1576	1569	7
129	1-Hexadeceno	HC Alifático Ins.	38,75	0,54	0,37	1590	1592	-2
130	1-Cianododecano	Nitrogenado	38,83	0,84	0,11	1593	1592	1
131	Hexadecano ¹	HC Saturado	38,92	0,54	0,34	1597	1600	-3
132	Metoxi-eugenol	Fenol	39,25	1,26	1,16	1611	1612	-1
133	2,6,10-Trimetilpentadecano	HC Saturado	40,00	0,51	0,15	1644	1641	3
134	(<i>Z</i>)-7-Tetradecenol	Álcool	40,42	0,66	0,18	1663	1660	3
135	(<i>E</i>)-9-Tetradecen-1-ol	Álcool	40,58	0,66	0,11	1670	1668	2
136	1-Heptadeceno	HC Alifático Ins.	40,83	0,63	0,22	1681	1682	-1
137	<i>n</i> -Decilbenzeno	HC Aromático	40,83	0,81	0,15	1681	1684	-3
138	1-Heptadeceno	HC Alifático Ins.	41,00	0,60	0,21	1689	1696	-7
139	Heptadecano ¹	HC Saturado	41,17	0,57	0,43	1696	1700	-4
140	1-Cianotridecano	Nitrogenado	41,17	0,87	0,23	1696	1695	1
141	3-Oxo-7,8-dihidro-β-ionol	Cetona	41,33	1,20	0,23	1704	1695	9
142	8-Heptadeceno	HC Alifático Ins.	41,58	0,63	0,10	1715	1704	11
143	2-Pentadecanol	Álcool	41,83	0,60	0,57	1727	1714	13
144	<i>m</i> -Fenoxifenol	Fenol	42,08	1,83	0,73	1738	1731	7
145	1-Pentadecanol	Álcool	42,08	0,60	0,13	1738	1735	3
146	Coniferol	Fenol	42,42	1,65	0,69	1754	1745	9

#	Composto	Classe	¹ t _R (min)	² t _R (s)	%V	LTPRI _{Exp}	LTPRI _{Lit}	ΔLTPRI
147	Ácido Mirístico	Ácido	42,42	0,81	0,37	1754	1752	2
148	1-Octadeceno	HC Alifático Ins.	43,17	0,63	0,29	1788	1792	-4
149	Octadecano ¹	HC Saturado	43,33	0,63	0,30	1796	1800	-4
150	(E)-14-Hexadecenal	Aldeído	43,75	0,66	0,12	1817	1824	-7
151	Pentadecanoato de Metila	Éster	43,83	0,78	0,15	1821	1826	-5
152	Acetona Hexahidrofarnesílica	Cetona	44,33	0,78	0,27	1846	1848	-2
153	2-Fiteno	HC Alifático Ins.	44,33	0,66	0,19	1846	1830	16
154	Ácido Pentadecílico	Ácido	44,58	0,87	0,20	1858	1851	7
155	Cafeína ¹	Nitrogenado	45,08	2,31	2,45	1883	-	-
156	(Z)-11-Hexadecen-1-ol	Álcool	45,08	0,72	0,25	1883	1874	9
157	Nonadecano ¹	HC Saturado	45,33	0,66	0,52	1896	1900	-4
158	Teobromina ¹	Nitrogenado	45,42	2,34	0,17	1900	-	-
159	1-Cianopentadecano ²	Nitrogenado	45,50	0,93	0,33	1904	-	-
160	2-Heptadecanona	Cetona	45,50	0,84	0,26	1904	1902	2
161	Palmitato de Metila	Éster	45,92	0,81	0,60	1925	1925	0
162	2,4b-Dimetil-8-metileno-2-vinil-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,8,8a,9-dodecahidrofenantreno	HC Alifático Ins.	46,25	1,29	0,18	1942	1942	0
163	1-Metilfenantreno	HC Aromático	46,42	1,77	0,23	1950	1944	6
164	Ácido Palmítico	Ácido	46,58	0,93	1,42	1958	1958	0
165	9-Metilantraceno	HC Aromático	46,92	1,83	0,41	1975	1980	-5
166	Eicosano ¹	HC Saturado	47,33	0,72	0,75	1996	2000	-4
167	Palmitato de Isopropila	Éster	47,33	0,87	0,50	1996	1999	-3

#	Composto	Classe	¹ t _R (min)	² t _R (s)	%V	LTPRI _{Exp}	LTPRI _{Lit}	ΔLTPRI
168	1-Cianoheptadecano	Nitrogenado	47,50	0,96	0,24	2005	2003	2
169	β-Carbolina	Nitrogenado	47,75	2,43	0,32	2018	2009	9
170	Linalol Geranílico	Álcool	48,00	0,99	0,23	2032	2034	-2
171	9,10-Dimetilfenantreno	HC Aromático	48,42	1,77	0,42	2055	2047	8
172	Álcool Oleico	Álcool	48,92	0,96	0,16	2082	2069	13
173	9-Etilantraceno	HC Aromático	49,00	1,80	0,84	2086	2078	8
174	Pentadecanamida ²	Nitrogenado	49,00	1,27	0,30	2086	-	-
175	Heneicosano ¹	HC Saturado	49,17	0,75	0,67	2095	2100	-5
176	Octadeca-9,12-dienoato de Metila ¹	Éster	49,25	0,96	0,80	2100	2101	-1
177	1-Cianoheptadecano ²	Nitrogenado	49,42	1,02	0,30	2210	-	-
178	Estearato de Metila	Éster	49,67	0,90	0,33	2123	2123	0
179	Ácido Linoleico	Ácido	49,92	1,08	1,25	2136	2134	2
180	Ácido Esteárico	Ácido	50,33	0,99	0,90	2159	2158	1
181	Amida Palmítica ²	Nitrogenado	50,75	1,29	0,70	2182	-	-
182	Etil-9,12-octadecadienoato	Éster	50,75	1,05	0,47	2182	2171	11
183	Docosano ¹	HC Saturado	50,92	0,78	0,54	2191	2200	-9
184	1-Ciano-octadecano	Nitrogenado	51,25	1,05	0,34	2210	2208	2
185	Acetato Estearílico	Éster	51,33	0,84	0,07	2215	2211	4
186	Heptadecanamida ²	Nitrogenado	52,58	1,32	0,23	2290	-	-
187	Tricosano ¹	HC Saturado	52,67	0,81	0,44	2295	2300	-5
188	2-Heneicosanona	Cetona	52,92	0,99	0,41	2315	2309	6
189	1-Ciano-nonadecano ²	Nitrogenado	53,00	1,08	0,31	2315	-	-
190	Acetato de Nonadecila	Éster	53,08	0,87	0,13	2320	2307	13
191	Araquidato de Metila	Éster	53,17	0,99	0,34	2325	2329	-4

#	Composto	Classe	¹ t _R (min)	² t _R (s)	%V	LTPRI _{Exp}	LTPRI _{Lit}	ΔLTPRI
192	Ácido Eicosanoico	Ácido	53,75	1,08	0,42	2360	2365	-5
193	Amida oleica	Nitrogenado	53,92	1,47	0,74	2370	2375	-5
194	Octadecanamida	Nitrogenado	54,25	1,38	0,43	2390	2398	-8
195	Tetracosano ¹	HC Saturado	54,33	0,87	0,33	2395	2400	-5
196	1-Ciano-eicosano ²	Nitrogenado	54,67	1,14	0,28	2416	-	-
197	Pentacosano ¹	HC Saturado	55,83	0,93	0,41	2489	2500	-11
198	Nonadecanamida ²	Nitrogenado	55,92	1,44	0,22	2494	-	-
199	2-Tricosanona	Cetona	56,17	1,11	0,22	2511	2513	-2
200	1-Ciano-heneicosano ²	Nitrogenado	56,25	1,20	0,68	2516	-	-
201	Docosanoato de Metila	Éster	56,33	1,11	0,44	2522	2524	-2
202	1-Hexacoseno	HC Alifático Ins.	57,25	1,50	0,16	2583	2593	-10
203	Docosanoato de Etila	Éster	57,33	1,17	0,10	2589	2596	-7
204	Hexacosano ¹	HC Saturado	57,42	0,99	0,35	2594	2600	-6
205	Eicosanamida ²	Nitrogenado	57,50	1,56	1,06	2600	-	-
206	2-Tetracosanona ²	Cetona	57,67	1,20	0,18	2611	-	-
207	1-Ciano-docosano ²	Nitrogenado	57,83	1,35	0,13	2621	-	-
208	Tricosanoato de Metila	Éster	57,92	1,23	0,14	2626	2628	-2
209	Heptacosano ¹	HC Saturado	58,92	1,14	0,32	2689	2700	-11
210	Heneicosanamida ²	Nitrogenado	59,17	1,86	0,12	2705	-	-
211	2-Pentacosanona ²	Cetona	59,33	1,44	0,41	2714	-	-
212	1-Ciano-tricosano ²	Nitrogenado	59,50	1,56	0,36	2724	-	-
213	Lignocerato de Metila	Éster	59,50	1,41	0,19	2724	2729	-5
214	Octacosano ¹	HC Saturado	60,67	1,32	0,13	2790	2800	-10
215	Docosanamida ²	Nitrogenado	61,00	2,25	0,99	2809	-	-
216	2-Hexacosanona ²	Cetona	61,08	1,68	0,11	2813	-	-

#	Composto	Classe	¹ t _R (min)	² t _R (s)	%V	LTPRI _{Exp}	LTPRI _{Lit}	ΔLTPRI
217	1-Ciano-tetracosano ²	Nitrogenado	61,33	1,89	0,09	2826	-	-
218	Pentacosanoato de Metila	Éster	61,33	1,68	0,08	2826	2822	4
219	10-Demetil-squaleno	HC Alifático Ins.	61,50	1,80	0,09	2835	2830	5
220	<i>trans</i> -Esqualeno	HC Alifático Ins.	61,67	1,86	0,07	2843	2847	-4
221	Nonacosano ¹	HC Saturado	62,58	1,53	0,17	2891	2900	-9
222	Tricosanamida ²	Nitrogenado	63,00	2,67	0,15	2911	-	-
223	Hexacosanoato de Metila	Éster	63,33	1,98	0,08	2926	2942	-16
224	Triacotano ¹	HC Saturado	64,75	1,80	0,11	2989	3000	-11
225	Tetracosanamida ²	Nitrogenado	65,33	3,24	0,47	3013	-	-
226	Hentriacotano ¹	HC Saturado	67,33	2,16	0,06	3090	3100	-10
227	Dotriacotano ¹	HC Saturado	70,42	2,55	0,04	3192	3200	-8
228	Tritriacotano ¹	HC Saturado	74,00	3,06	0,04	3308	3300	8

¹: Composto positivamente identificado mediante a comparação dos tempos de retenção da primeira e segunda dimensão obtidos para o analito e para o seu respectivo padrão; ²: Composto tentativamente identificado somente pela comparação do espectro de massas obtido para o analito com o presente na biblioteca NIST 05 e pela estruturação obtida no diagrama de cores, devido à ausência do índice de retenção do respectivo composto na literatura; **HC**: Hidrocarboneto; ¹t_R: tempos de retenção na primeira dimensão; ²t_R: tempos de retenção na segunda dimensão; %V: volumes percentuais; LTPRI_{Exp}: Índices de retenção experimentais; LTPRI_{Lit}: Índices de retenção oriundos da literatura; ΔLTPRI: Diferenças entre o índice de retenção experimental e da literatura (LTPRI_{Exp} - LTPRI_{Lit}).

A utilização da técnica de GC×GC/qMS, aliada à metodologia proposta para a identificação dos analitos, possibilitou a identificação de 228 compostos na fração orgânica do bio-óleo obtido pela pirólise de *silverskin* de café, correspondendo a um percentual de volume de aproximadamente 90,1% do total da amostra. Desse total, 38 compostos (20,3% em volume) foram positivamente identificados com o uso de padrões, 170 compostos (62,4% em volume) foram tentativamente identificados, mediante a comparação dos espectros obtido experimentalmente com os da biblioteca NIST e dos LTPRI experimentais com os da literatura, e, finalmente, 20 compostos (7,4% em volume) foram tentativamente identificados por espectro de massas e ordem de eluição. Vale destacar a coerência entre os valores de LTPRI experimentais e os oriundos da literatura, representada pelos baixos valores de Δ LTPRI.

O resultado da análise qualitativa e semi-quantitativa das classes de compostos identificadas nesta amostra está representado na **Tabela XV**, podendo ser melhor observado na **Figura 36**.

Tabela XV: Distribuição qualitativa e semi-quantitativa das classes de compostos identificados na amostra de fração orgânica de bio-óleo de *silverskin* de café analisada por GC×GC/qMS.

Classes	N° de Compostos	% Volume
Fenóis	30	27.0
Nitrogenados	50	18.4
HCs Saturados	28	8.3
HCs Aromáticos	21	7.8
HCs Alifáticos Ins.	30	6.7
Cetonas	19	6.5
Ácidos	12	5.4
Ésteres	19	4.9
Álcoois	9	2.0
Outros*	7	3.1
TOTAL	228	90,1

(*) Outros: aldeídos, furanos alifáticos e aromáticos e furanona.

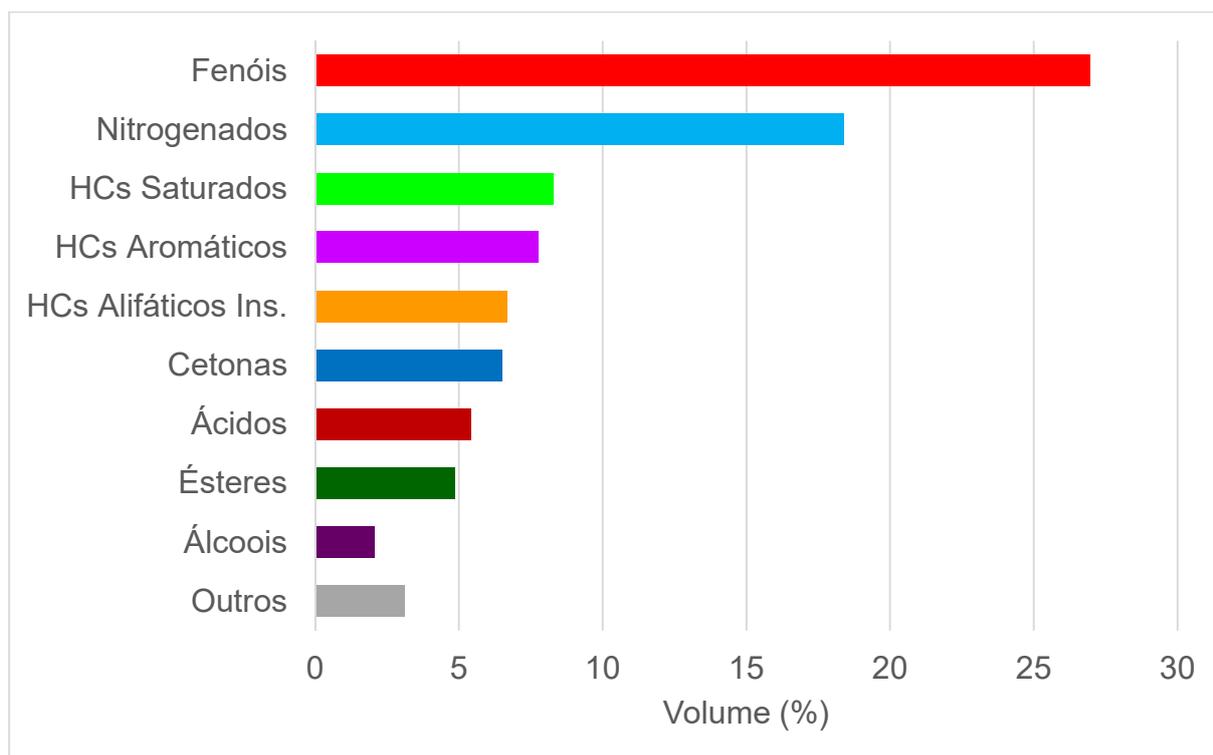


Figura 36: Distribuição das classes de compostos em termos de volume percentual obtidos na análise da fração orgânica do bio-óleo pirolítico de *silverskin* de café por GC×GC/qMS.

Da totalidade de compostos identificados mediante a análise cromatográfica bidimensional abrangente, 14 destes podem ser considerados majoritários, isto é, ocupam um volume percentual relativo superior a 1,0%. A **Figura 37** apresenta a distribuição dos volumes percentuais desses 14 componentes.

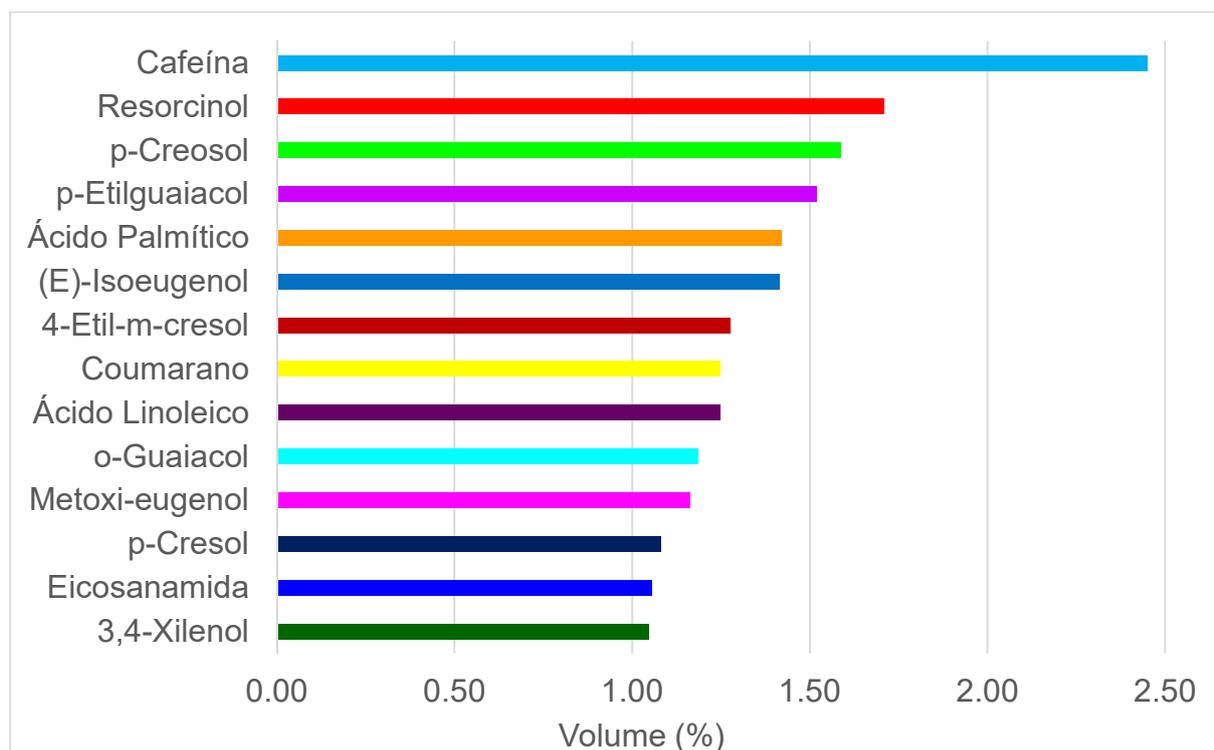


Figura 37: Distribuição semi-quantitativa dos 14 compostos majoritários (volume percentual superior a 1% na amostra) identificados na fração orgânica do bio-óleo pirolítico de *silverskin* de café por GCxGC/qMS.

Em termos de volume percentual, a classe de compostos identificados mais abundante na fração orgânica deste bio-óleo é a dos fenóis, oriundos da degradação térmica da lignina,^[96,225] com 30 compostos identificados, representando aproximadamente 27% em volume da amostra. Os compostos majoritários (volume percentual superior a 1%) desta classe são: resorcinol (1,71%), *p*-creosol (1,59%), *p*-etilguaiacol (1,52%), (*E*)-isoeugenol (1,42%), 4-etil-*m*-cresol (1,28%), *o*-guaiacol (1,19%), metoxi-eugenol (1,16%), *p*-cresol (1,08%) e 3,4-xilenol (1,05%). Uma vez que os fenóis são importantes matérias-primas industriais^[114,161] para, por exemplo, as indústrias de couros, sendo utilizados no processo de curtimento,^[231] e de alimentos, utilizados como aditivos,^[232] esse resultado pode indicar uma potencial aplicação do bio-óleo pirolítico de *silverskin*. Em seguida, a segunda classe majoritária é a dos compostos nitrogenados, que apesar de possuírem uma maior diversidade de compostos (50 identificadas) encontram-se com um percentual volumétrico menor do que a classe de fenóis, representando 18,4% do volume total que, junto com a classe dos fenóis somam quase metade do volume total da amostra (45,4%). Os compostos nitrogenados majoritários foram a cafeína (2,45%) e a eicosanamida (1,06%). Além disso, vale ressaltar a elevada representatividade da classe dos hidrocarbonetos

saturados (8,3%), insaturados alifáticos (6,7%) e aromáticos (7,8%), que juntos somam 22,8% do volume total.

As classes químicas dos compostos identificados na fração orgânica do bio-óleo pirolítico de *silverskin* (com exceção dos compostos classificados como “outros”) e sua distribuição no espaço cromatográfico bidimensional estão representadas nos gráficos de dispersão apresentados na **Figura 38**. A distribuição ordenada no espaço bidimensional representa uma das grandes vantagens da GC×GC e uma ferramenta qualitativa a mais na identificação dos compostos. Nessa estruturação cromatográfica, os compostos quimicamente afins se encontram dispostos ordenadamente nos diagramas na medida em que existe uma relação adequada entre a dimensionalidade da amostra e do sistema. Esta estruturação cromatográfica pode ser percebida no GC×GC na forma de agrupamentos de picos alinhados em determinadas regiões do cromatograma, sendo que os picos dispostos em uma dada região do diagrama representam compostos quimicamente assemelhados, o que permite identificar a classe química de um composto, mesmo se as informações estruturais sobre este forem escassas.^[233] Como pode ser visualizado no diagrama, existem regiões típicas de eluição para determinadas classes químicas, observando-se uma distribuição regular dos compostos no espaço bidimensional, de acordo com o peso molecular e a polaridade de cada classe.

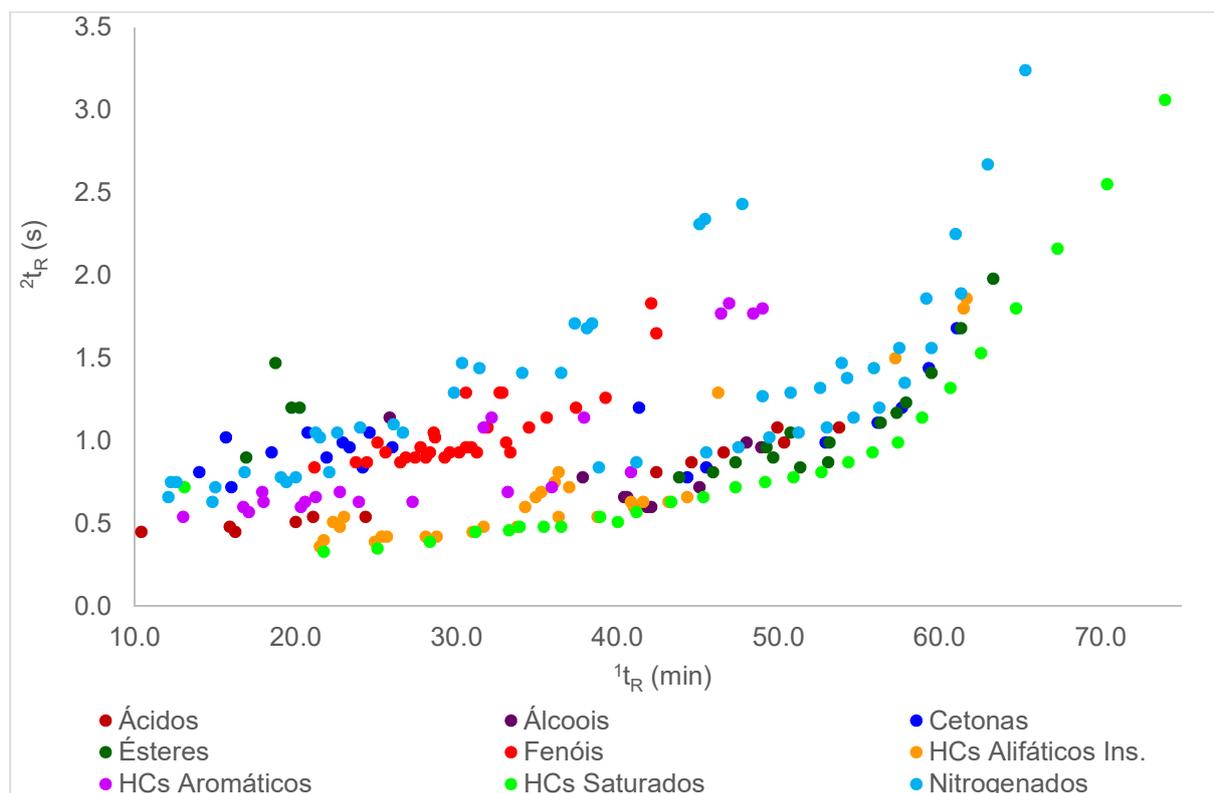


Figura 38: Gráfico de dispersão dos compostos tentativamente identificados no bio-óleo de *silverskin* de acordo com sua classe química.

Visando uma melhor visualização da estruturação, os compostos referentes às classes majoritárias foram destacados na **Figura 39** frente aos demais. Na **Figura 39a**, percebe-se que os fenóis estão concentrados, principalmente, na região compreendida pela primeira metade do diagrama de cores. Em contrapartida, as amidas e as aminas lineares (**Figura 39b**) concentram-se na segunda metade da corrida cromatográfica, distribuindo-se de forma linear ao longo do tempo correspondente à primeira dimensão. Já os demais compostos nitrogenados estão concentrados, principalmente, nos primeiros 50 minutos de corrida, ocupando, geralmente, tempos de retenção da segunda dimensão mais elevados, quando comparados aos demais compostos, devido a sua elevada interação com a fase estacionária da coluna da segunda dimensão. Vale destacar que a utilização dos gráficos de dispersão, juntamente aos espectros de massas obtidos, possibilitou a identificação tentativa das aminas e amidas lineares, uma vez que tais compostos não apresentam índice de retenção na literatura considerada no presente estudo. No que diz respeito aos hidrocarbonetos saturados (**Figura 39c**), estas espécies eluíram ao longo de quase toda corrida cromatográfica, distribuindo-se linearmente ao longo do

tempo de retenção correspondente à primeira dimensão, mas ocupando tempos de retenção na segunda coluna inferiores quando comparados aos demais componentes identificados na amostra, devido à ausência de grupos funcionais que possuam uma maior densidade eletrônica, que possibilitassem uma interação mais pronunciada com a fase estacionária da segunda dimensão. Um pouco acima dos hidrocarbonetos saturados, a tempos de retenção na 2D mais elevados, eluem os hidrocarbonetos aromáticos, que interagem mais fortemente com a fase estacionária da 2D , medianamente polar, devido à presença de elétrons π .

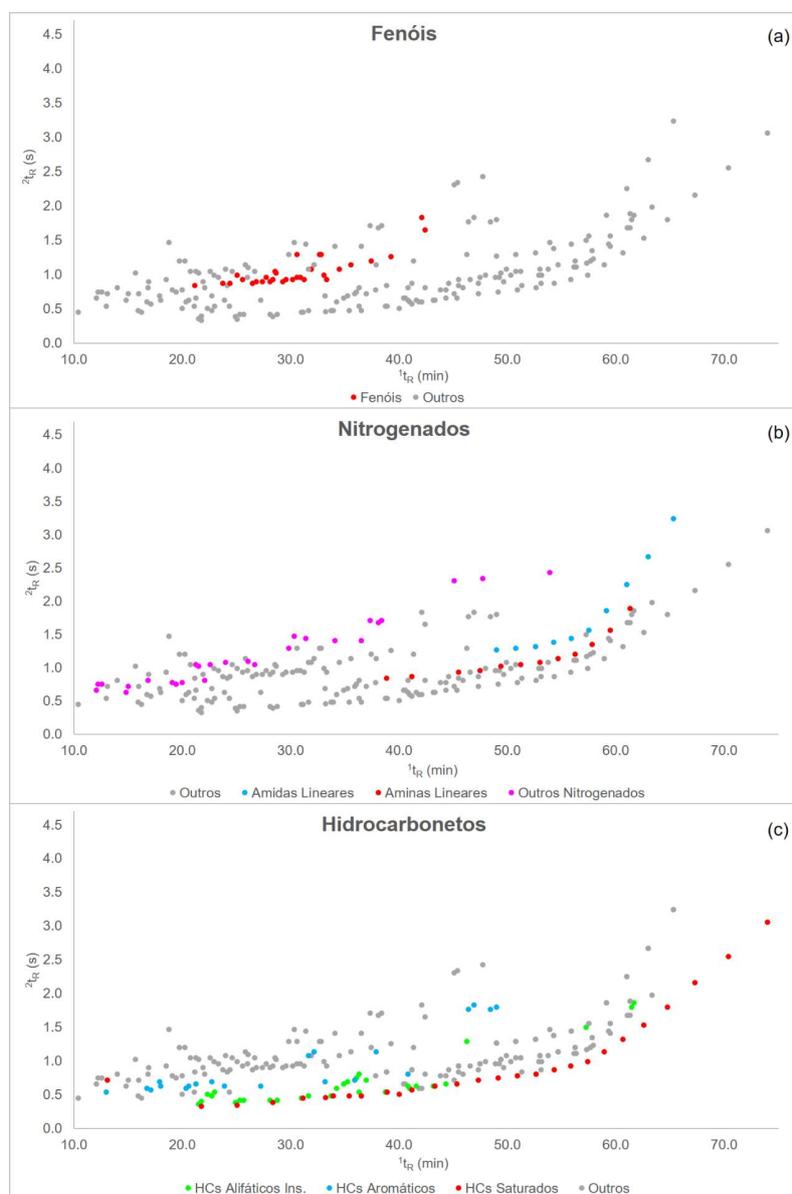


Figura 39: Gráficos de dispersão dos compostos tentativamente identificados no bio-óleo de *silverskin*, destacando os componentes pertencentes às classes de (a) fenóis, (b) nitrogenados e (c) hidrocarbonetos.

Verificando os gráficos de dispersão dos compostos tentativamente identificados para a uma subclasse dos fenóis, os alquilfenóis (**Figura 40**), observa-se uma clara distribuição espacial dos analitos de acordo com o número de carbonos substituintes do grupo fenol, sendo a separação essencialmente obtida na 1^{D} . O fenol, o composto mais volátil na série homóloga, é o primeiro a eluir, seguido dos compostos que apresentam um carbono substituído ao fenol, dois carbonos e por fim compostos que apresentam três e quatro carbonos substituídos ao fenol.

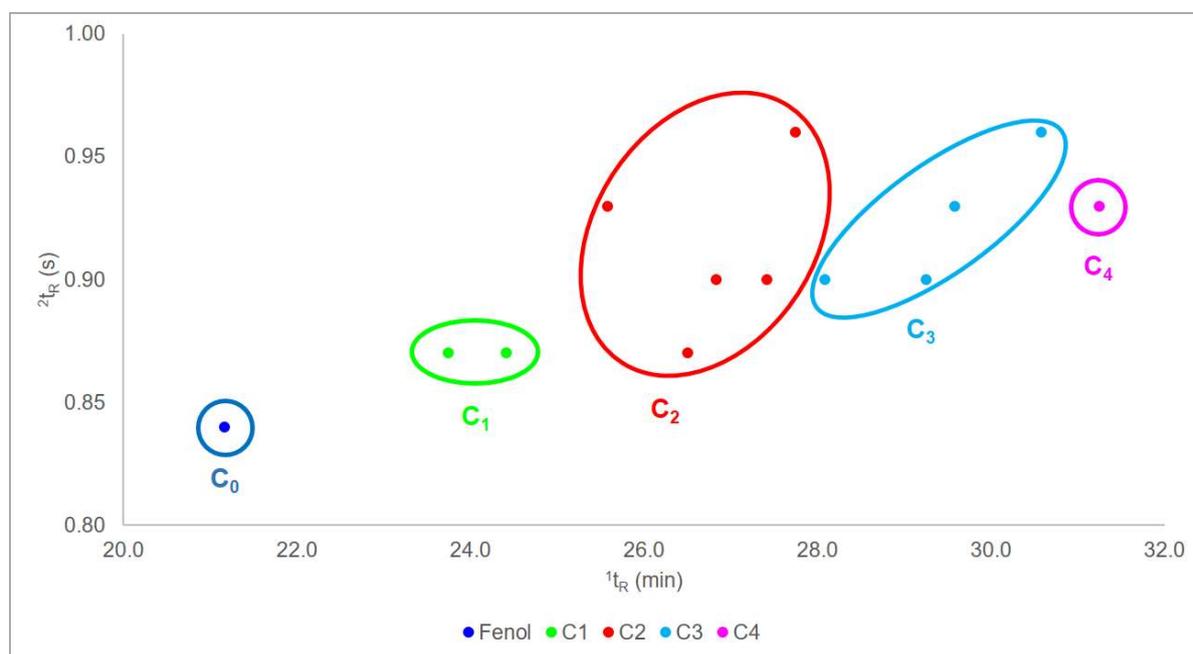


Figura 40: Gráfico de dispersão dos compostos tentativamente identificados para a subclasse alquilfenóis no bio-óleo de *silverskin*.

Os compostos estão representados de acordo com a cadeia carbônica ligada ao fenol, sendo C_0 respectivo ao fenol, C_1 representa um carbono ligado ao fenol, C_2 representa dois carbonos ligados ao fenol e C_3 representa três carbonos ligados ao fenol.

Observando o digrama de dispersão obtido para os hidrocarbonetos aromáticos (**Figura 41**), fica clara a separação entre suas subclasses: alquilados monoaromáticos, diaromáticos e triaromáticos. De modo geral, quanto maior o número de anéis aromáticos na estrutura molecular, maior o tempo de retenção na 2^{D} , uma vez que o aumento na aromaticidade leva a um aumento na quantidade de elétrons π , que por sua vez promoverão uma maior interação com a fase estacionária presente na segunda dimensão, levando a tempos de retenção mais elevados nessa segunda coluna. Já, a separação dos compostos dentro de uma mesma classe (como a dos os

alquilados monoaromáticos, por exemplo) ocorre de forma similar ao mecanismo de separação dos alquilfenóis, uma vez que o aumento da massa molecular provocado pelo aumento no número de carbonos presentes nas cadeias substituintes promoverá maiores tempos de eluição na primeira coluna, na qual a separação reflete as diferenças de volatilidade dos analitos.

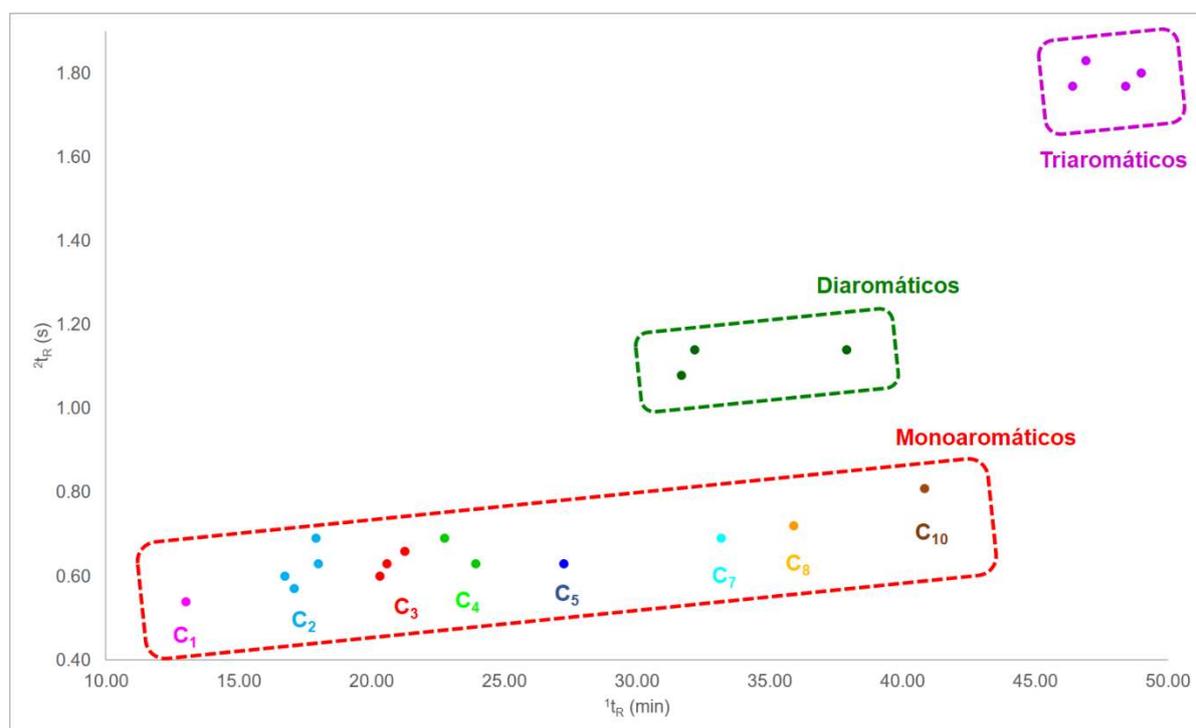


Figura 41: Gráfico de dispersão dos compostos aromáticos tentativamente identificados no bio-óleo de *silverskin* e suas subclasses.

Além da estruturação na eluição dos analitos, outras notórias vantagens analíticas da técnica de GC×GC frente à cromatografia gasosa convencional são a elevada detectabilidade, a maior capacidade de pico e a alta seletividade, sendo as duas últimas devido à presença de uma segunda dimensão (2D), cujo mecanismo de separação difere daquele da primeira dimensão (1D). No bio-óleo de *silverskin*, foi possível verificar a presença de vários grupos de analitos com 1t_R iguais ou similares, que poderiam implicar em co-eluições na 1D-GC. Contudo, o emprego da GC×GC possibilitou suas resoluções, devido à separação ocorrida na 2D , o que diminui o número de co-eluições consideravelmente quando comparado à técnica convencional.

A **Figura 42** ilustra a resolução de dois analitos presentes no bio-óleo de *silverskin* que só foi possível obter devido a presença de um novo mecanismo de

separação na 2D . Na **Figura 42a** pode-se observar que os compostos dodecano e *p*-creosol eluíram com o mesmo tempo de retenção na 1D (28,33 min), o que implicaria em uma co-eluição na 1D-GC. Contudo, esses analitos foram resolvidos na 2D , resultando em tempos de retenção distintos nessa dimensão: 0,39 s para o hidrocarboneto linear saturado, que não apresenta grupos substituintes na cadeia carbônica, apresentando baixa polaridade e, conseqüentemente menor interação com a 2D ; e 0,93 s para o metóxi-fenol *p*-creosol, que devido à sua estrutura com elevado momento dipolar, sofre maior interação com a fase estacionária da 2D , resultando em um 2t_R mais elevado. Uma vez resolvidos, os espectros de massas para ambos compostos puderam ser obtidos separadamente e comparados com os presentes na biblioteca (**Figuras 42b e 42c**), podendo ser identificados com elevada similaridade, devido à elevada pureza espectral propiciada pela eficiência de separação da GC×GC.

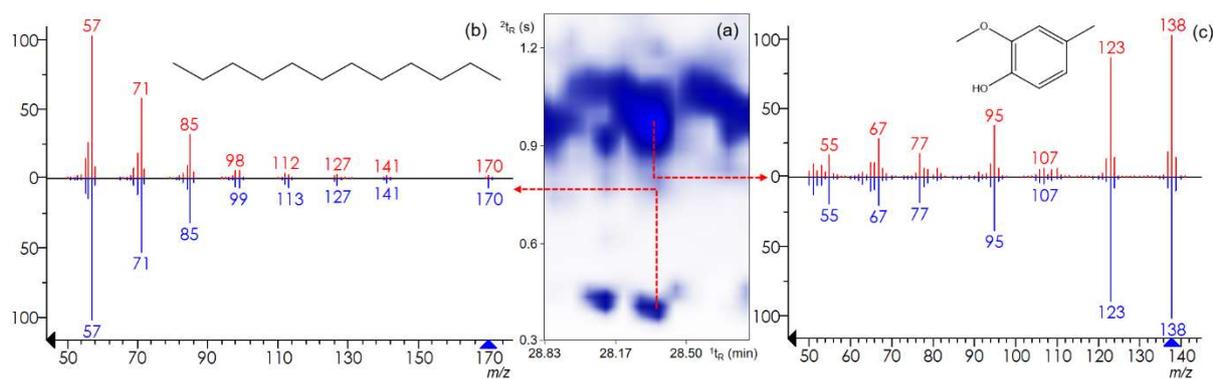


Figura 42: (a) Exemplo de separação na segunda dimensão para dois compostos (dodecano e *p*-creosol) que apresentam o mesmo tempo de retenção na 1D (28,33 min), porém tempos de retenção distintos na 2D (0,39 para o dodecano e 0,93 s para o *p*-creosol); (b) comparação do espectro de massas obtido para o dodecano (vermelho) com o da biblioteca NIST 05 (azul); (c) comparação do espectro de massas obtido para o *p*-creosol (vermelho) com o da biblioteca NIST 05 (azul).

Outro exemplo da maior seletividade propiciada pela GC×GC é ilustrado na **Figura 43**, na qual outros dois compostos, a 2-heptadecanona e o 1-cianopentadecano, eluíram com o mesmo t_R (45,50 min). Contudo, esses dois compostos, quando submetidos à separação na 2D , puderam ser resolvidos e, seus espectros, obtidos com pureza espectral, o que permitiu compará-los de forma fidedigna com os espectros presentes na biblioteca e identificá-los com elevada similaridade.

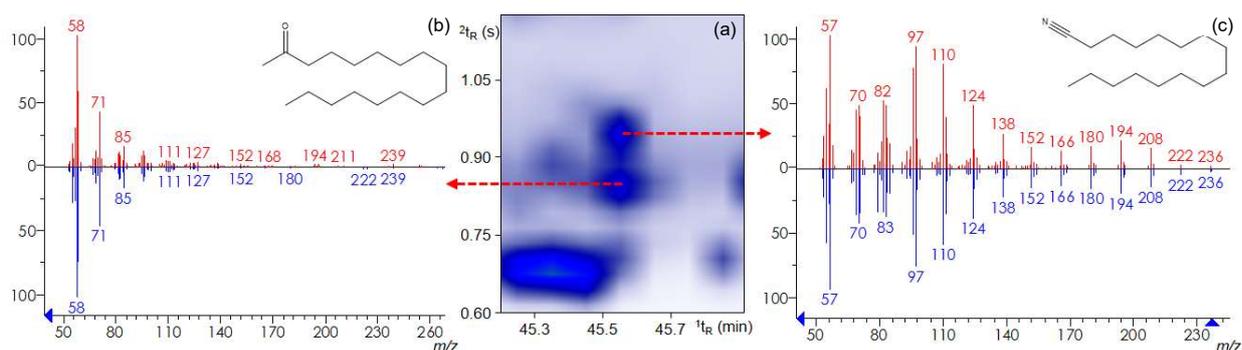


Figura 43: (a) Exemplo de separação na segunda dimensão para dois compostos (2-heptadecanona e 1-cianopentadecano) que apresentam o mesmo tempo de retenção na 1D (45,50 min), porém tempos de retenção distintos na 2D (0,84 s para o 2-heptadecanona e 0,93 s para o *p*-creosol); (b) comparação do espectro de massas obtido para o 2-heptadecanona (vermelho) com o da biblioteca NIST 05 (azul); (c) comparação do espectro de massas obtido para o 1-cianopentadecano (vermelho) com o da biblioteca NIST 05 (azul).

5. CONCLUSÃO

5. CONCLUSÃO

Este é o primeiro estudo, de nosso conhecimento, acerca da realização do processo de pirólise para o resíduo do torrador de café (*silverskin*).

No que diz respeito a análise de TGA, pôde-se comprovar a presença dos principais componentes presentes na matéria vegetal (lignina, celulose e hemicelulose). Além disso, a TGA e a DTG também foram importantes ferramentas para selecionar a temperatura na qual a maior parte da matéria orgânica já sofreu degradação térmica (aproximadamente 550 °C) e, desta forma, traçar o delineamento composto central em torno desta temperatura para a variável independente referente a temperatura final de pirólise.

Em seguida, na execução do CCD 2² e otimização da produção da fração orgânica do bio-óleo pirolítico de *silverskin*, foram considerados a temperatura final da pirólise e a vazão de N₂ como variáveis independentes e rendimento de fase orgânica como variável dependente. Primeiramente, foi ajustado um modelo linear aos resultados experimentais obtidos mediante o método dos mínimos quadrados. Contudo, mediante a ANOVA, verificou-se que a variação em torno da média devido aos parâmetros da regressão linear não foi significativa, apresentando evidências de falta de ajuste aos dados experimentais. Logo, o modelo de regressão linear não apresentou um bom ajuste para a variação das respostas observadas, optando-se por ajustar os dados a um modelo quadrático. Este, por sua vez, mostrou-se adequado, de acordo com os resultados obtidos na ANOVA, além de apresentar homoscedasticidade e parametricidade nos resíduos do modelo. A partir deste modelo, calculou-se os valores das variáveis independentes que maximizam a resposta, estimados por cálculo diferencial. Os valores ótimos calculados foram 560 °C, para a temperatura final de pirólise, e 49,4 mL.min⁻¹, para a vazão de N₂, sendo que o rendimento estimado para essas condições foi de 15,4%. Em seguida, o modelo foi validado mediante a execução em triplicata do experimento nas condições do ponto ótimo predito pelo modelo, sendo obtido um rendimento de 15,2 ± 0,3%, que não diferiu significativamente do valor predito, a um nível de confiança de 95%. Os rendimentos encontrados para a fração aquosa, sólidos e gases nesta condição foram (17,9 ± 0,3)%, (29,83 ± 0,06)% e (37,2 ± 0,5)%, respectivamente. Portanto, a otimização realizada neste estudo permitiu avaliar como as variáveis independentes

estudadas afetam o rendimento da fração orgânica do bio-óleo, que representa a porção do produto final com maior interesse econômico associado.

A utilização da técnica de GC×GC/qMS aliada ao método de caracterização proposto mostrou-se eficaz para a caracterização detalhada da fração orgânica do bio-óleo pirolítico de *silverskin* obtido nas condições ótimas estimadas. Nesse contexto, foram identificados 228 compostos, correspondendo a um percentual de volume de aproximadamente 90,1% do total da amostra. Desse total, 38 compostos (20,3% em volume) foram positivamente identificados com o uso de padrões, 170 compostos (62,4% em volume) foram tentativamente identificados, mediante a comparação dos espectros obtido experimentalmente com os da biblioteca NIST e dos LTPRI experimentais com os da literatura, e, finalmente, 20 compostos (7,4% em volume) foram tentativamente identificados por espectro de massas e ordem de eluição.

A classe de compostos identificados mais abundante, em termos de percentual volumétrico, na fração orgânica deste bio-óleo é a dos fenóis, com 30 compostos identificados (27% em volume), demonstrando o potencial uso desse produto na obtenção de importantes matérias-primas para, por exemplo, as indústrias de couros e de alimentos. A segunda classe majoritária é a dos compostos nitrogenados, com 50 compostos identificados (18,4% do volume total) que, junto com a classe dos fenóis somam quase metade do volume total da amostra (45,4%). Além disso, vale ressaltar a elevada representatividade da classe dos hidrocarbonetos saturados (8,3%), insaturados alifáticos (6,7%) e aromáticos (7,8%), que juntos somam 22,8% do volume total. Portanto, este material pode vir a passar por processos de *upgrading*, promovendo sua inserção como biocombustível de segunda geração.

Por fim, a proposta descrita nesta dissertação, que apresenta o bio-óleo obtido mediante o método de pirólise como alternativa para a diminuição da quantidade de resíduos gerados durante o processamento do café, abre horizontes promissores para estudos de aproveitamento desses materiais, além de apresentar o bio-óleo de *silverskin* de café como fonte de inúmeros insumos químicos para a indústria, tendo potencial para atuar de forma complementar ao consumo de combustíveis fósseis, após melhoramentos químicos ou físicos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044–4098.
- [2] R. Mythili, P. Venkatachalam, P. Subramanian, D. Uma, *Bioresour. Technol.* **2013**, *138*, 71–78.
- [3] S. Thangalazhy-Gopakumar, S. Adhikari, R. B. Gupta, S. D. Fernando, *Energy and Fuels* **2011**, *25*, 1191–1199.
- [4] R. H. Venderbosch, W. Prins, *Biofuels, Bioprod. Bioref.* **2010**, *4*, 178–208.
- [5] R. Chandra, H. Takeuchi, T. Hasegawa, *Appl. Energy* **2012**, *94*, 129–140.
- [6] J. Goldemberg, *Quim. Nova* **2009**, *32*, 582–587.
- [7] D. Mohan, C. U. Pittman, P. H. Steele, *Energy & Fuels* **2006**, *20*, 848–889.
- [8] G. Duman, C. Okutucu, S. Ucar, R. Stahl, J. Yanik, *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 1869–78.
- [9] E. Butler, G. Devlin, D. Meier, K. McDonnell, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15*, 4171–4186.
- [10] A. E. Pütün, N. Özbay, E. P. Önal, E. Pütün, *Fuel Process. Technol.* **2005**, *86*, 1207–1219.
- [11] A. Nzihou, G. Flamant, B. Stanmore, *Energy* **2012**, *42*, 121–131.
- [12] C. Amen-chen, H. Pakdel, C. Roy, *Bioresour. Technol.* **2001**, *79*, 277–299.
- [13] A. V. Bridgwater, *Biomass and Bioenergy* **2012**, *38*, 68–94.
- [14] H. S. Heo, H. J. Park, Y.-K. Park, C. Ryu, D. J. Suh, Y.-W. Suh, J.-H. Yim, S.-S. Kim, *Bioresour. Technol.* **2010**, *101 Suppl*, S91–6.
- [15] M. S. A. Moraes, F. Georges, S. R. Almeida, F. C. Damasceno, G. P. da S. Maciel, C. A. Zini, R. A. Jacques, E. B. Caramão, *Fuel Process. Technol.* **2012**, *101*, 35–43.
- [16] D. Meier, B. van de Beld, A. V. Bridgwater, D. C. Elliott, A. Oasmaa, F. Preto, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, *20*, 619–641.

- [17] M. I. Jahirul, M. G. Rasul, A. A. Chowdhury, N. Ashwath, *Energies* **2012**, *5*, 4952–5001.
- [18] Y. Narita, K. Inouye, *Food Res. Int.* **2014**, *61*, 16–22.
- [19] International Coffee Organization, *Historical Data on the Global Coffee Trade*, **2015**.
- [20] S. I. Mussatto, E. M. S. Machado, S. Martins, J. A. Teixeira, *Food Bioprocess Technol.* **2011**, *4*, 661–672.
- [21] P. Esquivel, V. M. Jiménez, *Food Res. Int.* **2012**, *46*, 488–495.
- [22] M. Saenger, E.-U. Hartge, J. Werther, T. Ogada, Z. Siagi, *Renew. Energy* **2001**, *23*, 103–121.
- [23] R. Miranda, D. Bustos-Martinez, C. S. Blanco, M. H. G. Villarreal, M. E. R. Cantú, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, *86*, 245–251.
- [24] N. S. Tessarolo, L. R. M. dos Santos, R. S. F. Silva, D. A. Azevedo, *J. Chromatogr. A* **2013**, *1279*, 68–75.
- [25] M. Garcia-Perez, A. Chaala, H. Pakdel, D. Kretschmer, C. Roy, *Biomass and Bioenergy* **2007**, *31*, 222–242.
- [26] S.-H. Jung, B.-S. Kang, J.-S. Kim, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2008**, *82*, 240–247.
- [27] A. Oasmaa, E. Kuoppala, Y. Solantausta, *Energy & Fuels* **2003**, *17*, 433–443.
- [28] E. Salehi, J. Abedi, T. Harding, *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 3767–3772.
- [29] J. Wannapeera, B. Fungtammasan, N. Worasuwanarak, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2011**, *92*, 99–105.
- [30] P. Das, T. Sreelatha, A. Ganesh, *Biomass and Bioenergy* **2004**, *27*, 265–275.
- [31] M. P. Pedroso, L. Antonio, F. De Godoy, C. Henrique, D. V. Fidélis, E. Correa, R. Jesus, F. Augusto, *Quim. Nova* **2009**, *32*, 421–430.
- [32] Z. Liu, J. B. Phillips, *J. Chromatogr. Sci.* **1991**, *29*, 227–231.
- [33] M. Adahchour, J. Beens, R. J. J. Vreuls, U. A. T. Brinkman, *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2006**, *25*, 821–840.

- [34] M. Adahchour, J. Beens, R. J. J. Vreuls, U. A. T. Brinkman, *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2006**, *25*, 726–741.
- [35] M. Adahchour, J. Beens, R. J. J. Vreuls, U. A. T. Brinkman, *TrAC Trends Anal. Chem.* **2006**, *25*, 438–454.
- [36] M. Adahchour, J. Beens, R. J. J. Vreuls, U. A. T. Brinkman, *TrAC Trends Anal. Chem.* **2006**, *25*, 540–553.
- [37] M. Adahchour, J. Beens, R. J. J. Vreuls, A. M. Batenburg, U. A. T. Brinkman, *J. Chromatogr. A* **2004**, *1054*, 47–55.
- [38] 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.
- [39] L. M. Blumberg, F. David, M. S. Klee, P. Sandra, *J. Chromatogr. A* **2008**, *1188*, 2–16.
- [40] J. Dallüge, J. Beens, U. A. T. Brinkman, *J. Chromatogr. A* **2003**, *1000*, 69–108.
- [41] M. R. Djokic, T. Dijkmans, G. Yildiz, W. Prins, K. M. Van Geem, *J. Chromatogr. A* **2012**, *1257*, 131–140.
- [42] F. L. Dorman, P. D. Schettler, L. A. Vogt, J. W. Cochran, *J. Chromatogr. A* **2008**, *1186*, 196–201.
- [43] A. J. Kueh, P. J. Marriott, P. M. Wynne, J. H. Vine, *J. Chromatogr. A* **2003**, *1000*, 109–124.
- [44] R. Ong, P. Marriott, P. Morrison, P. Haglund, *J. Chromatogr. A* **2002**, *962*, 135–152.
- [45] J. B. Phillips, J. Beens, *J. Chromatogr. A* **1999**, *856*, 331–347.
- [46] J. B. Phillips, J. Xu, *J. Chromatogr. A* **1995**, *703*, 327–334.
- [47] M. Pursch, K. Sun, B. Winniford, H. Cortes, A. Weber, T. McCabe, J. Luong, *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, *373*, 356–367.
- [48] D. Ryan, P. Morrison, P. Marriott, *J. Chromatogr. A* **2005**, *1071*, 47–53.
- [49] S. M. Song, P. Marriott, P. Wynne, *J. Chromatogr. A* **2004**, *1058*, 223–232.

- [50] L. Mondello, P. Q. Tranchida, P. Dugo, G. Dugo, *Mass Spectrom. Rev.* **2008**, 27, 101–124.
- [51] M. Kochman, A. Gordin, T. Alon, A. Amirav, *J. Chromatogr. A* **2006**, 1129, 95–104.
- [52] N. Ochiai, T. Ieda, K. Sasamoto, A. Fushimi, S. Hasegawa, K. Tanabe, S. Kobayashi, *J. Chromatogr. A* **2007**, 1150, 13–20.
- [53] L. Mondello, A. Casilli, P. Q. Tranchida, G. Dugo, P. Dugo, *J. Chromatogr. A* **2005**, 1067, 235–243.
- [54] K. Maštovská, S. J. Lehotay, *J. Chromatogr. A* **2003**, 1000, 153–180.
- [55] H.-G. Schmarr, J. Bernhardt, U. Fischer, A. Stephan, P. Müller, D. Durner, *Anal. Chim. Acta* **2010**, 672, 114–123.
- [56] G. Purcaro, P. Q. Tranchida, C. Ragonese, L. Conte, P. Dugo, G. Dugo, L. Mondello, *Anal. Chem.* **2010**, 82, 8583–90.
- [57] G. Purcaro, P. Quinto Tranchida, L. Conte, A. Obiedzińska, P. Dugo, G. Dugo, L. Mondello, *J. Sep. Sci.* **2011**, 34, 2411–7.
- [58] C. Cordero, C. Bicchi, D. Joulain, P. Rubiolo, *J. Chromatogr. A* **2007**, 1150, 37–49.
- [59] P. W. Atkins, *Físico-Química Vol. 1*, LTC - Livros Técnicos E Científicos, Rio de Janeiro, **1999**.
- [60] L. Nogueira, J. Seabra, G. Best, M. Leal, M. Poppe, *Bioetanol de Cana-de-Açúcar: Energia Para O Desenvolvimento Sustentável*, Rio de Janeiro, **2008**.
- [61] J. Goldemberg, *Science* **2007**, 315, 808–10.
- [62] T. L. Ogeda, D. F. S. Petri, *Quim. Nova* **2010**, 33, 1549–1558.
- [63] D. Fu, S. Farag, J. Chaouki, P. G. Jessop, *Bioresour. Technol.* **2014**, 154, 101–8.
- [64] Z. Ji-lu, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2008**, 83, 205–212.
- [65] A. Egbendewe-Mondzozo, S. M. Swinton, C. R. Izaurralde, D. H. Manowitz, X. Zhang, *Biomass and Bioenergy* **2011**, 35, 4636–4647.

- [66] M. Guo, W. Song, J. Buhain, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *42*, 712–725.
- [67] Aneel, *Atlas Energ. Elétrica do Bras.* **2008**, 63–74.
- [68] Aneel, *Biomassa*, **2005**.
- [69] X. Chen, Y. Zhang, Y. Gu, Z. Liu, Z. Shen, H. Chu, X. Zhou, *Appl. Energy* **2014**, *122*, 34–41.
- [70] M. E. da Cunha, J. K. Schneider, M. C. Brasil, C. A. Cardoso, L. R. Monteiro, F. L. Mendes, A. Pinho, R. A. Jacques, M. E. Machado, L. S. Freitas, et al., *Microchem. J.* **2013**, *110*, 113–119.
- [71] J. a. Galbiatti, A. D. Caramelo, D. a. Chiconato, J. R. Araújo, E. a. B. Girardi, *Eng. Agrícola* **2011**, *31*, 795–802.
- [72] D. G. De Quadros, A. D. P. M. Oliver, U. Regis, R. Valladares, P. H. F. De Souza, E. D. J. Ferreira, *Rev. Bras. Eng. Agrícola e Ambient.* **2010**, *14*, 326–332.
- [73] N. Gil-Lalaguna, J. L. Sánchez, M. B. Murillo, V. Ruiz, G. Gea, *Fuel* **2014**, *129*, 147–155.
- [74] X. D. Song, X. Y. Xue, D. Z. Chen, P. J. He, X. H. Dai, *Chemosphere* **2014**, *109*, 213–20.
- [75] S. Yaman, *Energy Convers. Manag.* **2004**, *45*, 651–671.
- [76] M. M. Brown, J. A. Ocampo, G. Doucet, *World Energy Assesment Overview 2004*, New York, **2004**.
- [77] Ministério de Minas e Energia - MME, *Balanço Energético Nacional*, **1982**.
- [78] A. Demirbas, *Energy Convers. Manag.* **2001**, *42*, 1357–1378.
- [79] J. Akhtar, N. A. S. Amin, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15*, 1615–1624.
- [80] Z. Ji-lu, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, *80*, 30–35.
- [81] M. B. Michelazzo, O. a. Braunbeck, *Rev. Bras. Eng. Agrícola e Ambient.* **2008**, *12*, 546–552.
- [82] Petrobrás, *Balanço Energético Nacional*, Rio de Janeiro, **1999**.

- [83] G. N. e B.-A. Agência Nacional do Petróleo, *Anuário Estatístico Brasileiro Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis 2015*, Rio de Janeiro, **2015**.
- [84] L. A. B. Cortez, E. S. Lora, *Tecnologia de Conversão de Biomassa*, Manaus, **1997**.
- [85] A. R. Gonçalves, D. De Biotecnologia, F. De Engenharia, Q. De Lorena, L. Sp, **2001**, 24, 247–251.
- [86] ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica, “BIG - Banco de Informações de Geração,” can be found under <http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/OperacaoGeracaoTipo.asp?tipo=13&ger=Combustivel&principal=Biomassa>, **2016**.
- [87] M. S. A. Moraes, J. H. Bortoluzzi, M. V. Migliorini, C. A. Zini, E. B. Caramão, *Sci. Chromatogr.* **2011**, 3, 301–314.
- [88] L. A. B. Cortez, E. E. S. Lora, E. O. Gómez, *Biomassa Para Energia*, Editora Unicamp, Unicamp, **2008**.
- [89] P. Gallezot, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 1538–1558.
- [90] E. L. La Rovere, A. S. Pereira, A. F. Simões, *World Dev.* **2011**, 39, 1026–1036.
- [91] A. D. Leslie, M. Mencuccini, M. Perks, *Appl. Energy* **2012**, 89, 176–182.
- [92] J. C. Escobar, E. S. Lora, O. J. Venturini, E. E. Yáñez, E. F. Castillo, O. Almazan, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2009**, 13, 1275–1287.
- [93] M. Fatih Demirbas, *Appl. Energy* **2009**, 86, S151–S161.
- [94] Y. Shastri, L. Rodríguez, A. Hansen, K. C. Ting, *BioEnergy Res.* **2011**, 4, 258–275.
- [95] J. Goldemberg, *Energy Environ. Sci.* **2008**, 1, 523–525.
- [96] P. K. Kanaujia, Y. K. Sharma, M. O. Garg, D. Tripathi, R. Singh, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2014**, 105, 55–74.
- [97] B. Peters, *Fuel Process. Technol.* **2011**, 92, 1993–1998.
- [98] T. Sfetsas, C. Michailof, A. Lappas, Q. Li, B. Kneale, *J. Chromatogr. A* **2011**, 1218, 3317–25.

- [99] Y. Habibi, L. A. Lucia, O. J. Rojas, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3479–500.
- [100] A. M. Das, A. A. Ali, M. P. Hazarika, *Carbohydr. Polym.* **2014**, *112*, 342–9.
- [101] V. F. Ferreira, D. R. Da Rocha, F. D. C. Da Silva, *Quim. Nova* **2009**, *32*, 623–638.
- [102] H.-T. Pao, H.-C. Fu, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, *25*, 381–392.
- [103] J. C. Serrano-Ruiz, D. J. Braden, R. M. West, J. A. Dumesic, *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *100*, 184–189.
- [104] A. Oasmaa, E. Kuoppala, J.-F. Selin, S. Gust, Y. Solantausta, *Energy & Fuels* **2004**, *18*, 1578–1583.
- [105] M. Radovanovic, *Biomass and Bioenergy* **2000**, *18*, 209–222.
- [106] N. Mahinpey, P. Murugan, T. Mani, R. Raina, *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 2736–2742.
- [107] 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.
- [108] L. P. Ramos, *Quim. Nova* **2003**, *26*, 863–871.
- [109] P. McKendry, *Bioresour. Technol.* **2002**, *83*, 37–46.
- [110] A. Brandt, J. Gräsvik, J. P. Hallett, T. Welton, *Green Chem.* **2013**, *15*, 550–583.
- [111] T. Bridgwater, *J. Sci. Food Agric.* **2006**, *86*, 1755–1768.
- [112] M. Van de Velden, J. Baeyens, A. Brems, B. Janssens, R. Dewil, *Renew. Energy* **2010**, *35*, 232–242.
- [113] F. Galembeck, C. A. S. Barbosa, R. A. Sousa, *Quim. Nov.* **2009**, *32*, 571–581.
- [114] D. Mourant, Z. Wang, M. He, X. S. Wang, M. Garcia-Perez, K. Ling, C.-Z. Li, *Fuel* **2011**, *90*, 2915–2922.
- [115] A. F. Martins, A. de L. Cardoso, J. A. Stahl, J. Diniz, *Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 1095–100.

- [116] K. L. Sobeih, M. Baron, J. Gonzalez-Rodriguez, *J. Chromatogr. A* **2008**, *1186*, 51–66.
- [117] A. V. Bridgwater, D. Meier, D. Radlein, *Org. Geochem.* **1999**, *30*, 1479–1493.
- [118] A. V. Bridgwater, *Therm. Sci.* **2004**, *8*, 21–49.
- [119] E. P. Önal, B. B. Uzun, A. E. Pütün, *Fuel Process. Technol.* **2011**, *92*, 879–885.
- [120] A. V. Bridgwater, *Chem. Eng. J.* **2003**, *91*, 87–102.
- [121] O. Ioannidou, A. Zabaniotou, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2007**, *11*, 1966–2005.
- [122] C. Michailof, T. Sfetsas, S. Stefanidis, K. Kalogiannis, G. Theodoridis, A. Lappas, *J. Chromatogr. A* **2014**, *1369*, 147–60.
- [123] R. Xu, L. Ferrante, C. Briens, F. Berruti, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2011**, *91*, 263–272.
- [124] S. N. Naik, V. V. Goud, P. K. Rout, A. K. Dalai, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2010**, *14*, 578–597.
- [125] X. Guo, S. Wang, Z. Guo, Q. Liu, Z. Luo, K. Cen, *Appl. Energy* **2010**, *87*, 2892–2898.
- [126] S. Wang, X. Guo, K. Wang, Z. Luo, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2011**, *91*, 183–189.
- [127] K. Zhang, J. Chang, Y. Guan, H. Chen, Y. Yang, J. Jiang, *Renew. Energy* **2013**, *49*, 175–184.
- [128] F. Wanignon Ferdinand, L. Van de Steene, K. Kamenan Blaise, T. Siaka, *Fuel* **2012**, *96*, 141–145.
- [129] J.-P. Cao, X.-B. Xiao, S.-Y. Zhang, X.-Y. Zhao, K. Sato, Y. Ogawa, X.-Y. Wei, T. Takarada, *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 2009–15.
- [130] W. T. Tsai, M. K. Lee, Y. M. Chang, *Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 22–8.
- [131] A. F. Martins, J. Diniz, J. A. Stahl, *Quim. Nova* **2007**, *30*, 873–878.
- [132] P. Weerachanchai, C. Tangsathitkulchai, M. Tangsathitkulchai, *Korean J.*

Chem. Eng. **2011**, 28, 2262–2274.

- [133] I. Demiral, E. A. Ayan, *Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 3946–51.
- [134] Y. Lu, X.-Y. Wei, J.-P. Cao, P. Li, F.-J. Liu, Y.-P. Zhao, X. Fan, W. Zhao, L.-C. Rong, Y.-B. Wei, et al., *Bioresour. Technol.* **2012**, 116, 114–9.
- [135] S. D. Stefanidis, K. G. Kalogiannis, E. F. Iliopoulou, C. M. Michailof, P. A. Pilavachi, A. A. Lappas, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2014**, 105, 143–150.
- [136] M. S. A. Moraes, F. Georges, S. R. Almeida, F. C. Damasceno, G. P. da S. Maciel, C. A. Zini, R. A. Jacques, E. B. Caramão, *Fuel Process. Technol.* **2012**, 101, 35–43.
- [137] M. Rozainee, S. P. Ngo, A. A. Salema, K. G. Tan, M. Ariffin, Z. N. Zainura, *Bioresour. Technol.* **2008**, 99, 703–13.
- [138] A. Garcia-Maraver, D. Salvachúa, M. J. Martínez, L. F. Diaz, M. Zamorano, *Waste Manag.* **2013**, 33, 2245–9.
- [139] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, C. Zheng, *Fuel* **2007**, 86, 1781–1788.
- [140] E. Granada, J. L. Míguez, L. Febrero, J. Collazo, P. Eguía, *Renew. Energy* **2013**, 60, 179–184.
- [141] A. Demirbaş, *Energy Convers. Manag.* **2000**, 41, 633–646.
- [142] C. L. B. Guedes, D. C. Adão, T. P. Quessada, D. Borsato, O. F. Galão, E. Di Mauro, J. M. M. Pérez, J. D. Rocha, *Quim. Nova* **2010**, 33, 781–786.
- [143] P. F. Britt, A. C. Buchanan, D. R. Martineau, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 1376–1389.
- [144] M. Bertero, H. A. Gorostegui, C. J. Orrabalís, C. A. Guzmán, E. L. Calandri, U. Sedran, *Fuel* **2014**, 116, 409–414.
- [145] H. B. Goyal, D. Seal, R. C. Saxena, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2008**, 12, 504–517.
- [146] H. Wu, Y. Yu, K. Yip, *Energy & Fuels* **2010**, 24, 5652–5659.
- [147] C. Sánchez, *Tecnologia Da Gaseificação de Biomassa*, Editora Átomo, Campinas, São Paulo, **2010**.

- [148] C. Torri, C. Samorì, A. Adamiano, D. Fabbri, C. Faraloni, G. Torzillo, *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 8707–13.
- [149] N. Özbay, E. Apaydın-Varol, B. Burcu Uzun, A. Eren Pütün, *Energy* **2008**, *33*, 1233–1240.
- [150] S. Czernik, A. V Bridgwater, **2004**, 590–598.
- [151] J.-S. Kim, *Bioresour. Technol.* **2015**, *178*, 90–98.
- [152] P. M. Mortensen, J.-D. Grunwaldt, P. A. Jensen, K. G. Knudsen, A. D. Jensen, *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *407*, 1–19.
- [153] J. Lehto, A. Oasmaa, Y. Solantausta, M. Kytö, D. Chiaramonti, *Appl. Energy* **2014**, *116*, 178–190.
- [154] L. Zhang, R. Liu, R. Yin, Y. Mei, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, *24*, 66–72.
- [155] Z. Yang, A. Kumar, R. L. Huhnke, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *50*, 859–870.
- [156] K. Jacobson, K. C. Maheria, A. Kumar Dalai, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, *23*, 91–106.
- [157] D. Chiaramonti, A. Oasmaa, Y. Solantausta, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2007**, *11*, 1056–1086.
- [158] A. V. Bridgwater, *Catal. Today* **1996**, *29*, 285–295.
- [159] D. D. A. G. Radlein, J. K. Pirstok, P. A. Majerski, *Method of Producing Slow-Release Nitrogenous Organic Fertilizer of Biomass*, **1997**, 08/586.
- [160] B. Free, R. G. Graham, *Bio-Oil Preservatives*, **2002**, 06/485.
- [161] B. Sukhbaatar, P. H. Steele, M. G. Kim, *BioResources* **2009**, *4*, 789–804.
- [162] H. Abou-Yousef, E. B. Hassan, *Fuel* **2014**, *137*, 115–121.
- [163] A. Bharti, T. Banerjee, *Fluid Phase Equilib.* **2015**, *400*, 27–37.
- [164] C. B. Rasrendra, B. Girisuta, H. H. van de Bovenkamp, J. G. M. Winkelman, E. J. Leijnenhorst, R. H. Venderbosch, M. Windt, D. Meier, H. J. Heeres, *Chem.*

- Eng. J.* **2011**, 176-177, 244–252.
- [165] A. Teella, G. W. Huber, D. M. Ford, *J. Memb. Sci.* **2011**, 378, 495–502.
- [166] Z. Zhu, L. Rosendahl, S. S. Toor, D. Yu, G. Chen, *Appl. Energy* **2015**, 137, 183–192.
- [167] R. Xu, L. Ferrante, C. Briens, F. Berruti, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, 86, 58–65.
- [168] J. Xie, D. Su, X. Yin, C. Wu, J. Zhu, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, 36, 15561–15572.
- [169] S. Wang, Y. Wang, Q. Cai, X. Wang, H. Jin, Z. Luo, *Sep. Purif. Technol.* **2014**, 122, 248–255.
- [170] W. N. R. W. Isahak, M. W. M. Hisham, M. A. Yarmo, T. Yun Hin, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, 16, 5910–5923.
- [171] Z. Yu, H. Zhang, *Bioresour. Technol.* **2003**, 90, 95–100.
- [172] L. Moens, *Isolation of Levoglucosan from Lignocelulosic Pyrolysis Oil Derived from Wood or Waste Newsprint*, **1993**, 08/072.
- [173] C. Neves, *A Estória Do Café*, **1974**.
- [174] A. de E. Taunay, *História Do Café No Brasil: No Brasil Imperial 1822-1872*, Departamento Nacional Do Café, Rio de Janeiro, **1939**.
- [175] “German Coffee Association,” can be found under <http://www.kaffeverband.de/templates/dkv/english.html>, **n.d.**
- [176] H. D. Belitz, W. Grosch, P. Shieberle, *Food Chemistry*, Springer, Heidelberg, **2009**.
- [177] P. A. Berbert, D. M. Queiroz, E. F. Sousa, M. B. Molina, E. C. Melo, L. R. D. Faroni, *J. Agric. Eng. Res.* **2001**, 80, 65–80.
- [178] 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.
- [179] C. S. Faccini, I. D. Vecchia, E. B. Caramão, N. Lima, C. A. Zini, *O Pap.* **2012**,

- 73, 65–73.
- [180] L. Busetto, D. Fabbri, R. Mazzoni, M. Salmi, C. Torri, V. Zanotti, *Fuel* **2011**, *90*, 1197–1207.
- [181] C. Gerdes, C. M. Simon, T. Ollesch, D. Meier, W. Kaminsky, *Eng. Life Sci.* **2002**, *2*, 167–174.
- [182] C. A. Mullen, A. A. Boateng, *Energy & Fuels* **2008**, *22*, 2104–2109.
- [183] V. Strezov, T. J. Evans, C. Hayman, *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 8394–9.
- [184] T. Miranda, A. Esteban, S. Rojas, I. Montero, A. Ruiz, *Int. J. Mol. Sci.* **2008**, *9*, 512–525.
- [185] P. J. Haines, *Principles of Thermal Analysis And Calorimetry*, Lynx Edicions, Cambridge, UK, **1992**.
- [186] 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.
- [187] K. Slopiecka, P. Bartocci, F. Fantozzi, *Appl. Energy* **2012**, *97*, 491–497.
- [188] F. Adam, C. Vendeuvre, F. Bertoncini, D. Thiébaud, D. Espinat, M.-C. Hennion, *J. Chromatogr. A* **2008**, *1178*, 171–7.
- [189] J. A. Murray, *J. Chromatogr. A* **2012**, *1261*, 58–68.
- [190] W. Welthagen, J. Schnelle-Kreis, R. Zimmermann, *J. Chromatogr. A* **2003**, *1019*, 233–249.
- [191] C. Von Mühlen, C. A. Zini, E. B. Caramão, P. J. Marriott, *Quim. Nova* **2006**, *29*, 765–775.
- [192] C. A. Zini, *Sci. Chromatogr.* **2009**, *1*, 31–49.
- [193] “Introduction to GC - Chromedia,” can be found under <http://www.chromedia.org/chromedia?waxtrapp=xqegzCsHonOvmOIIcCzB&subNav=tlpbfDsHonOvmOIIcCzBsB>, **n.d.**
- [194] L. Mondello, A. Casilli, P. Q. Tranchida, P. Dugo, G. Dugo, *J. Chromatogr. A* **2003**, *1019*, 187–196.

- [195] L. Mondello, *GC×GC Handb.* **2012**, 1–29.
- [196] P. J. Marriott, S. T. Chin, B. Maikunthod, H. G. Schmarr, S. Bieri, *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2012**, *34*, 1–20.
- [197] P. Marriott, R. Shellie, *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2002**, *21*, 573–583.
- [198] “Comprehensive GC×GC,” can be found under http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/Mass_spec/C146-E139A.pdf, **n.d.**
- [199] M. P. Pedroso, *Sci. Chromatogr.* **2011**, *3*, 145–154.
- [200] J. Beens, H. Boelens, R. Tijssen, J. Blomberg, *J. High Resolut. Chromatogr.* **1998**, *21*, 47–54.
- [201] M. S. Klee, M. D. Williams, I. Chang, J. Murphy, **1999**, 24–28.
- [202] G. S. Frysinger, R. B. Gaines, *J. High Resolut. Chromatogr.* **1999**, *22*, 251–255.
- [203] M. van Deursen, J. Beens, J. Reijenga, P. Lipman, C. Cramers, J. Blomberg, *J. High Resolut. Chromatogr.* **2000**, *23*, 507–510.
- [204] R. A. Shellie, P. J. Marriott, C. W. Huie, *J. Sep. Sci.* **2003**, *26*, 1185–1192.
- [205] C. Debonneville, A. Chaintreau, *J. Chromatogr. A* **2004**, *1027*, 109–115.
- [206] J. H. Marsman, J. Wildschut, P. Evers, S. de Koning, H. J. Heeres, *J. Chromatogr. A* **2008**, *1188*, 17–25.
- [207] J. H. Marsman, J. Wildschut, F. Mahfud, H. J. Heeres, *J. Chromatogr. A* **2007**, *1150*, 21–7.
- [208] 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*, 6812–21.
- [209] J. K. Schneider, M. E. da Cunha, A. L. dos Santos, G. P. S. Maciel, M. C. Brasil, A. R. Pinho, F. L. Mendes, R. A. Jacques, E. B. Caramão, *J. Chromatogr. A* **2014**, *1356*, 236–40.
- [210] M. I. Rodrigues, A. F. Iemma, *Planejamento de Experimentos E Otimização de*

Processos: Uma Estratégia Seqüencial de Planejamentos, Casa Do Pão Editora, Campinas, São Paulo, **2005**.

- [211] P. D. Haaland, *Experimental Design in Biotechnology*, CRC Press, New York, **1989**.
- [212] B. de B. Neto, I. S. Scarminio, R. E. Bruns, *Como Fazer Experimentos*, Bookman, Porto Alegre, RS, **2010**.
- [213] R. F. Teófilo, E. L. Reis, C. Reis, G. A. da Silva, L. T. Kubota, *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 865–871.
- [214] R. F. Teófilo, M. M. C. Ferreira, *Quim. Nova* **2006**, *29*, 338–350.
- [215] K. R. Beebe, R. J. Pell, M. B. Seasholtz, *Chemometrics: A Practical Guide*, Wiley, **1998**.
- [216] 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.
- [217] 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.
- [218] D. Barceló, *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier, **2009**.
- [219] H. van Den Dool, P. Dec. Kratz, *J. Chromatogr. A* **1963**, *11*, 463–471.
- [220] National Institute of Standards and Technology, “NIST WebBook,” can be found under <http://webbook.nist.gov/>, **n.d.**
- [221] A. dos S. Polidoro, E. Scapin, M. Malmann, J. U. do Carmo, M. E. Machado, E. B. Caramão, R. A. Jacques, *Microchem. J.* **2016**, *128*, 118–127.
- [222] M. Bertero, G. de la Puente, U. Sedran, *Fuel* **2012**, *95*, 263–271.
- [223] M. Bertero, G. De La Puente, U. Sedran, *Energy and Fuels* **2011**, *25*, 1267–1275.
- [224] E. Mészáros, G. Várhegyi, E. Jakab, B. Marosvölgyi, *Energy & Fuels* **2004**, *18*, 497–507.
- [225] D. K. Shen, S. Gu, K. H. Luo, S. R. Wang, M. X. Fang, *Bioresour. Technol.*

2010, 101, 6136–46.

- [226] I. D. Vecchia, Caracterização de Bio-Óleos Obtidos Por Pirólise Da Serragem de Eucalyptus Sp. (Hardwood) E Picea Abies (Softwood) Utilizando as Técnicas de Cromatografia Gasosa Acoplada À Espectrometria de Massas, **2013**.
- [227] A. L. dos Santos, A. dos S. Polidoro, J. K. Schneider, M. E. da Cunha, C. Saucier, R. A. Jacques, C. A. L. Cardoso, J. S. Mota, E. B. Caramão, *Microchem. J.* **2015**, 118, 242–251.
- [228] C. Saucier, A. dos S. Polidoro, A. L. dos Santos, J. K. Schneider, E. B. Caramão, R. A. Jacques, *Ind. Crops Prod.* **2014**, 62, 507–514.
- [229] J. Macedo da Silva, C. Alcaraz Zini, E. Bastos Caramão, *Quim. Nov.* **2011**, 34, 962–967.
- [230] J. E. Welke, C. A. Zini, *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, 22, 609–622.
- [231] G. Lofrano, S. Meriç, G. E. Zengin, D. Orhon, *Sci. Total Environ.* **2013**, 461-462, 265–81.
- [232] J. E. N. Dolatabadi, S. Kashanian, *Food Res. Int.* **2010**, 43, 1223–1230.
- [233] P. J. Marriott, T. Massil, H. Hügel, *J. Sep. Sci.* **2004**, 27, 1273–1284.