

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**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**

ISADORA DALLA VECCHIA TORRI

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, agosto de 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**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**

ISADORA DALLA VECCHIA TORRI

Dissertação realizada sob a orientação da Prof^ª.
Dra. Claudia Alcaraz Zini, apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos
Materiais da Universidade Federal do Rio Grande
do Sul em preenchimento parcial dos requisitos
para a obtenção do título de Mestre em Ciência
dos Materiais.

Porto Alegre, agosto de 2013.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

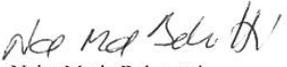
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
ATA Nº. 59

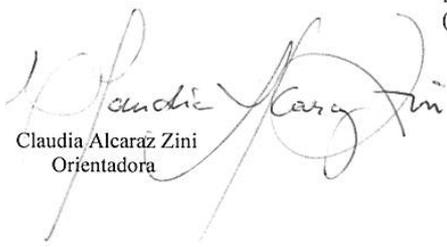
Às treze horas e trinta minutos do dia trinta de agosto de dois mil e treze, reuniu-se no Anfiteatro do Instituto de Geociências, no Campus do Vale da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, a Comissão Examinadora convidada pela Comissão Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PGCIMAT), constituída pelos Professores: Dra. Laiza Canielas Krause (UNIT), Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos (PPGCIMAT/UFRGS) e Dra. Naira Maria Balzaretta (PGCIMAT/UFRGS) para realizar o exame final de Mestrado da aluna Isadora Dalla Vecchia Torri, intitulado “Caracterização de Bio-óleos Obtidos por Pirólise da Serragem de Eucaliptus sp.(hardwood) e Picea abies (softwood) Utilizando as Técnicas de Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectromia de Massas”. Os trabalhos foram iniciados sob a Presidência da orientadora da candidata Profa. Dra. Claudia Alcaraz Zini. A candidata realizou a exposição de sua Defesa de Dissertação sendo, em seguida, argüida pela Comissão Examinadora. Inicialmente fez uso da palavra a Profa. Dra. Laiza Canielas Krause, seguida da Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos e da Profa. Dra. Naira Maria Balzaretta. A candidata respondeu às perguntas formuladas. Às 15 horas e 59 minutos, não mais havendo solicitação de uso da palavra, a Comissão Examinadora retirou-se para proceder ao julgamento. Consultados individualmente, os membros da Comissão Examinadora emitiram os seguintes pareceres: Profa. Dra. Laiza Canielas Krause aprovada, Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos aprovada e Profa. Dra. Naira Maria Balzaretta aprovada. Desta forma, e de acordo com o regimento interno do PGCIMAT, foi a candidata aprovada na defesa de Dissertação de Mestrado. A Comissão informou ainda à aluna, que a concessão do título de mestre só estará em plena validade após terem sido preenchidos todos os demais requisitos para a concessão do título, no prazo de 90 dias, conforme previsto no Regimento do Curso e na legislação superior pertinente e a homologação da presente ata pela Comissão de Pós-Graduação. A Professora Doutora Claudia Alcaraz Zini, na qualidade de Orientadora da candidata e na presidência dos trabalhos, agradeceu aos membros da Comissão Examinadora pela presença e pela colaboração recebida, quando foi lida a presente Ata, que vai assinada por todos os membros da Comissão Examinadora, pela aluna e pela Presidente.

COMISSÃO EXAMINADORA


Laiza Canielas Krause
(UNIT)


João Henrique Zimnoch dos Santos
(PPGCIMAT/UFRGS)


Naira Maria Balzaretta
(PGCIMAT/UFRGS)


Claudia Alcaraz Zini
Orientadora


Isadora Dalla Vecchia Torri
Aluna

PGCIMAT

IQ/UFRGS – Prédio A2, sala A-216
Av. Bento Gonçalves, 9500 – 91540-000 Porto Alegre, RS
Fone: 051 33087198 – e-mail: pgcimat@if.ufrgs.br
www.ufrgs.br/pgcimat

AGRADECIMENTOS

Neste momento de finalização de um projeto gostaria de agradecer a todos que, direta ou indiretamente, fizeram parte desta trajetória. Em especial, quero agradecer a minha família: José, Ilda, Veronica, Paulo, Rodrigo, Francine, João, Samara, Bruno, Betina, Luana e Beatriz. Aos meus tios e primos, em especial a tia Gêni por ter me acolhido quando cheguei a Porto Alegre e por ter me adotado como sobrinha. Vocês são minha inspiração, meus ídolos e eu os amo muito.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Química Analítica, Ambiental e Oleoquímica (LAAO) pela calorosa acolhida. À professora Dr^a Elina Bastos Caramão, por ter me recebido em seu laboratório. À amiga, Dr^a Candice Faccini, pela parceria nos finais de semana de trabalho, pelos ensinamentos transmitidos e paródias musicais de excelente qualidade. Às MSc Karine Nicolli e Janaina Barbará, pela amizade, pela ajuda e parceria durante os tratamentos de dados, trocas de *liners*, colunas e afins. Aos alunos de iniciação científica pela excelente ajuda, em especial, à Desyrée Ribeiro e ao Rafael Huff, meus pupilos, que foram essenciais para a finalização deste trabalho. De modo muito especial, gostaria de agradecer a professora Dr^a Claudia Alcaraz Zini pelo carinho com o qual sempre me recebeu, pelos abraços afetivos, pelos incontáveis ensinamentos, pela compreensão, incentivo e pela disposição em ouvir sobre meu trabalho e ter participado dele ativamente sendo uma verdadeira orientadora. Serei eternamente grata. Obrigada!

Às colegas e amigas mais responsáveis e divertidas do curso de mestrado em Ciência dos Materiais, Bruna Cunha e Kácris Mattos.

Ao grupo CMPC Celulose Riograndense, em especial ao gerente de qualidade e meio ambiente, Clóvis Zimmer, e ao especialista em meio ambiente, Maurício Bandeira Pereira, ao assistente técnico, Jeferson Lucimar R. Dias, ao gerente industrial, José Wilhelms Ventura, a secretária Margarete e ao gerente de produção de celulose, Fernando Toigo Giehl, pela ótima recepção durante visita a fábrica, assim como, por todas as informações relevantes prestadas. Ao Centro de Pesquisas Técnicas da Finlândia (VTT), em especial, a professora Dr^a Anja Oasmaa, a técnica Elina Paasonen e ao MSc Ville Paasikallio pelos resíduos e amostras utilizados nesse trabalho, pela ótima acolhida durante minha estadia em Helsinque para realização dos experimentos, assim como, por todas as informações relevantes prestadas.

À CAPES, ao CNPq e ao SENAI pela ajuda financeira e a UFRGS pela espaço cedido.

Por último, quero agradecer ao homem que escolhi para ser meu companheiro para a vida e futuro pai dos meus filhos: Lucas. Obrigada infinitamente por acreditar em mim todos os dias e por ser meu maior incentivador! Você ilumina meus dias!

“It’s a magical world, Hobbes, old buddy....

Let’s go exploring!”

Calvin, Calvin and Hobbes

Bill Watterson

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xii
LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS.....	xiv
RESUMO.....	xvi
ABSTRACT.....	xvii
1. INTRODUÇÃO	2
1.1. OBJETIVOS.....	5
1.1.1. Objetivo Geral.....	5
1.1.2. Objetivos Específicos.....	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1. BIOMASSA.....	7
2.2. PIRÓLISE.....	10
2.3. BIO-ÓLEO E SUAS APLICAÇÕES.....	18
2.4. MELHORAMENTO (UPGRADING) DE BIO-ÓLEO	20
2.5. TÉCNICAS CROMATOGÁFICAS DE ANÁLISE: CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS QUADRUPOLAR E CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR TEMPO DE VOO	22
2.5.1. Índice de Retenção	24
3. EXPERIMENTAL	26
3.1. MATERIAIS E REAGENTES	26
3.2. MATÉRIA PRIMA	27
3.3. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA	27
3.4. EQUIPAMENTOS PARA AS PIRÓLISES	28
3.4.1. Pirólise em Leito Fixo	28
3.4.2. Pirólise em Leito Fluidizado	30
3.4.3. Pirólise Rápida Catalítica em Leito Fluidizado.....	32
3.5. PRE-TRATAMENTO E ANÁLISE DOS BIO-ÓLEOS	32
3.6. ANÁLISE DOS BIO-ÓLEOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS QUADRUPOLAR	33
3.7. ANÁLISE DOS BIO-ÓLEOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE COM DETECÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR TEMPO DE VOO	35
3.7.1. Aquisição e Processamento de Dados.....	36

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS.....	38
4.2. OTIMIZAÇÃO PARA O PROCESSO DE PIRÓLISE EM LEITO FIXO	40
4.3. PIRÓLISE EM LEITO FIXO E LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE.....	42
4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS BIO-ÓLEOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA QUADRUPOLO DE MASSAS (GC/qMS).....	49
4.5. CARACTERIZAÇÃO DE BIO-ÓLEOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE ACOPLADA A DETECTOR DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR TEMPO DE VOO (GC×GC/TOFMS).....	58
5. RESUMO DE RESULTADOS	87
6. CONCLUSÕES.....	94
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97
8. ANEXO.....	109

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1: Principais álcoois precursores da estrutura da lignina.....	9
Figura 2: Estrutura química da celulose.....	10
Figura 3: Esquema representativo do reator de leito fluidizado borbulhante. (Adaptado da referência ²⁶).....	14
Figura 4: Esquema representativo de reatores de leito fixo (Adaptado da referência ²⁶).....	14
Figura 5: Exemplo de biorrefinaria baseada em pirólise rápida. (Adaptado da referência ⁹)..	16
Figura 6: Resumo dos procedimentos e análises em estudo nesta dissertação. ^a Dados obtidos de Paasikallio ⁹¹	26
Figura 7: Pirolisador de bancada utilizado no LAAO para os experimentos de pirólise intermediária em leito fixo. (Adaptado da referência ³⁵).....	29
Figura 8: Pirolizador de bancada com capacidade de 1 kg.h ⁻¹ utilizado no VTT para os experimentos de pirólise rápida em leito fluidizado. (Adaptado da referência ⁹¹).....	30
Figura 9: Termograma apresentado para o resíduo de <i>Eucalyptus sp.</i>	40
Figura 10: Gráfico originado da otimização experimental referente ao rendimento de bio-óleo bruto obtido da pirólise do resíduo de <i>Eucalyptus sp.</i>	41
Figura 11: Rendimentos de bio-óleo bruto obtidos para os resíduos de <i>Eucalyptus sp</i> e <i>Picea abies</i> utilizando-se reator de leito fixo (FB) e de leito fluidizado borbulhante (BFB) – Dado obtido para o <i>Picea abies</i> em leito fluidizado foi retirado da referência ⁹¹	43
Figura 12: Efeito do catalisador nos rendimentos de bio-óleo bruto obtido para o resíduo de <i>Picea abies</i> utilizando-se leito fluidizado borbulhante (BFB) – Dado obtido da referência ⁹⁰	46
Figura 13: Áreas cromatográficas percentuais relativas dos grupos químicos majoritários dos componentes encontrados no bio-óleo de <i>Picea abies</i> obtidas por GC/qMS. As condições cromatográficas encontram-se descritas no item 3.6.....	50

- Figura 14:** Áreas cromatográficas percentuais relativas dos grupos químicos majoritários dos componentes encontrados no bio-óleo de *Eucalyptus sp.* obtidas por 1D-GC/qMS. As condições cromatográficas encontram-se descritas no item 3.6.....51
- Figura 15:** Áreas cromatográficas percentuais relativas dos grupos químicos majoritários dos componentes encontrados no bio-óleo de *Picea abies* nos processos de pirólise sem catalisador; com catalisador com WHSV alta (CP #1), média (CP #2) e baixa (CP #3). As condições cromatográficas empregadas em GC/qMS estão reportadas no item 3.6.....57
- Figura 16:** Diagramas de cores 3D obtidos por GC×GC/TOFMS do bio-óleo proveniente de pirólise em reator BFB de serragem *Eucalyptus sp.* nos quais alguns compostos majoritários tentativamente identificados são mostrados. As condições cromatográficas estão reportadas no item 3.7.60
- Figura 17:** Diagramas de cores 3D obtidos por GC×GC/TOFMS do bio-óleo proveniente de pirólise em reator BFB de serragem *Picea abies* nos quais alguns compostos majoritários tentativamente identificados são mostrados. As condições cromatográficas estão reportadas no item 3.7.....61
- Figura 18:** Diagramas de cores 3D obtidos por GC×GC/TOFMS do bio-óleo proveniente de pirólise catalítica em reator BFB de serragem de *Picea abies* (CP #3) nos quais alguns compostos majoritários tentativamente identificados são mostrados. As condições cromatográficas estão reportadas no item 3.7.62
- Figura 19:** Área cromatográfica relativa percentual dos grupos químicos majoritários dos componentes tentativamente identificados encontrados nos bio-óleos obtidos de pirólise, em reator BFB, de serragem de *Eucalyptus sp.*, de resíduos de *Picea abies* sem o emprego de catalisador e com o uso deste, utilizando-se baixa velocidade espacial horária em peso (CP #3). A área em destaque refere-se à ampliação da região correspondente aos ácidos carboxílicos, éteres e furanos. As condições cromatográficas empregadas nas análises dos bio-óleos por GC×GC/TOFMS estão descritas no item 3.7.....63
- Figura 20:** Distribuição dos fenóis tentativamente identificados por GC×GC/TOFMS no espaço cromatográfico bidimensional para as amostras de bio-óleo de *Eucalyptus sp* (*angiosperma*) e *Picea abies* (*gimnosperma*) obtidos por pirólise não catalítica. As condições cromatográficas estão descritas no item 3.7.....72

Figura 21: Diagramas de ápices gerados a partir dos dados obtidos por GC×GC/TOFMS para os fenóis tentativamente identificados no **bio-óleo de *Eucalyptus sp.*** e suas respectivas subclasses **(A)** alquil-fenóis; **(B)** metóxi-fenóis. C_x, onde x corresponde ao número de átomos de carbonos na cadeia alquílica ligada ao anel aromático. As condições cromatográficas estão descritas no item 3.7.73

Figura 22: Diagramas de ápices gerados a partir dos dados obtidos por GC×GC/TOFMS para os fenóis tentativamente identificados no **bio-óleo de *Picea abies*** obtido de pirólise não catalítica e suas respectivas subclasses **(A)** alquil-fenóis; **(B)** metóxi-fenóis. C_x, onde x corresponde ao número de átomos de carbonos na cadeia alquílica ligada ao anel aromático. As condições cromatográficas estão descritas no item 3.7.....74

Figura 23: Distribuição das cetonas tentativamente identificadas por GC×GC/TOFMS no espaço cromatográfico bidimensional para as amostras de bio-óleo de *Eucalyptus sp* (*angiosperma*) e *Picea abies* (*gimnosperma*), obtidos por pirólise não catalítica. As condições cromatográficas se encontram descritas no item 3.7.....76

Figura 24: Diagrama de ápices dos hidrocarbonetos majoritários tentativamente identificados por GC×GC/TOFMS nos bio-óleos de *Picea abies* (*gimnosperma*) obtidos em pirólises com (*Picea abies*) e sem catalisador (CP #3). As condições cromatográficas encontram-se descritas no item 3.7.77

Figura 25: Diagrama de ápices gerado a partir dos dados obtidos por GC×GC/TOFMS para os hidrocarbonetos insaturados e aromáticos tentativamente identificados no **bio-óleo de *Picea abies* produzido por pirólise catalítica (CP #3)** e suas respectivas subclasses **(A)** monoaromáticos; **(B)** poliaromáticos. C_x, onde x corresponde ao número de átomos de carbonos na cadeia alquílica ligada ao anel aromático. As condições cromatográficas empregadas estão descritas no item 3.7.78

Figura 26: Deconvolução dos picos cromatográficos correspondentes a ciclopentanona-2 e ao furfural, que co-eluem na primeira dimensão cromatográfica (¹t_R=8,167 min) no **bio-óleo de *Eucalyptus sp.*, obtido via pirólise BFB.** Os picos modulados representados pelas linhas vermelha e verde correspondem: **(A)** à corrente iônica devida ao íon **96** do furfural (²t_R= 3,590 s, linha vermelha), **(B)** à corrente iônica devida ao íon **82** da ciclopentanona-2 (²t_R= 3,800 s, linha verde). Na parte inferior da figura estão os espectros de massa correspondentes

obtidos e também aqueles fornecidos pela biblioteca NIST. As condições cromatográficas empregadas encontram-se descritas no item 3.7.....82

Figura 27: Separação dos picos cromatográficos correspondentes ao 2,3-dimetil-fenol e naftaleno que co-eluem na primeira dimensão cromatográfica ($^1t_R= 20,50$ min), presentes no bio-óleo de *Picea abies* obtido via pirólise BFB com catalisador (CP #3). Os picos modulados (A) e (B) representados pelas linhas vermelha e verde correspondem: (A) à corrente iônica devido ao íon 107 do 2,3-dimetil-fenol ($^2t_R= 5,510$ s, linha vermelha), (B) à corrente iônica devido ao íon 128 do naftaleno ($^2t_R= 6,230$ s, linha verde). Na parte inferior da figura estão os espectros de massa correspondentes obtidos e também aqueles fornecidos pela biblioteca NIST. Condições cromatográficas descritas no item 3.7.....83

Figura 28: Separação dos picos cromatográficos correspondentes ao 2-metóxi-fenol, furil-hidroxi-etanona e dimetil-hidróxi-furanona que co-eluem na primeira dimensão cromatográfica ($^1t_R= 16,50$ min), presentes no bio-óleo de *Picea abies* obtido via pirólise BFB sem catalisador. Os picos modulados (A), (B) e (C) representados pelas linhas vermelha, verde e roxa correspondem: (A) à corrente iônica devido ao íon 109 do 2-dimetóxi-fenol ($^2t_R= 5,560$ s, linha vermelha), (B) à corrente iônica devido ao íon 95 ($^2t_R= 6,010$ s, linha verde) e (C) à corrente iônica devido ao íon 128 ($^2t_R= 5,960$ s, linha roxa). Na parte inferior da figura estão os espectros de massa correspondentes obtidos e também aqueles fornecidos pela biblioteca NIST. Condições cromatográficas descritas no item 3.7.....84

Figura 29: Separação dos picos cromatográficos correspondentes ao fenol e a 3-metil-2(5H)-furanona que co-eluem na primeira dimensão cromatográfica ($^1t_R= 12,33$ min) e estão presentes no bio-óleo de *Picea abies* obtido via pirólise BFB sem o emprego de catalisador. Os picos modulados (A) e (B) correspondem: (A) à corrente iônica devido ao íon 94 do fenol ($^2t_R= 4,80$ s, linha verde), (B) à corrente iônica devido ao íon 69 da 3-metil-2(5H)-furanona ($^2t_R= 6,160$ s, linha vermelha). Na parte inferior da figura estão os espectros de massa correspondentes obtidos experimentalmente e também aqueles fornecidos pela biblioteca NIST. Condições cromatográficas descritas no item 3.7.....85

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1: Rendimentos típicos obtidos para diferentes tipos de pirólise (% em base seca) ⁹ ..11	
Tabela 2: Propriedades físico-químicas típicas de bio-óleo de madeira em comparação com óleo pesado derivado de petróleo.(adaptado da referência ^{1,9,10,70}).....18	
Tabela 3: Métodos utilizados para a caracterização das biomassas ^{1,90} 28	
Tabela 4: Composição elementar e propriedades do <i>Eucalyptus sp.</i> e <i>Picea abies</i>38	
Tabela 5: Composição elementar e propriedades dos bio-óleos produzidos por pirólise rápida em BFB para os resíduos de <i>Eucalyptus sp.</i> e <i>Picea abies</i> e pirólise rápida catalítica em BFB para o resíduo de <i>Pices abies</i> (amostra CP #3).47	
Tabela 6: Percentagem de gases obtidos para os experimentos de pirólise rápida não catalisados em leito fluidizado borbulhante para as biomassas de <i>Eucalyptus sp.</i> e <i>Picea abies</i> . Condições cromatográficas descritas no item 3.4.2.....48	
Tabela 7: Área correspondente aos picos cromatográficos detectados e tentativamente identificados para os bio-óleos obtidos de serragem de <i>Eucalyptus sp.</i> e de <i>Picea abies</i> em reator de leito fixo (FB) e leito fluidizado (BFB) e de resíduos de <i>Picea abies</i> mediante emprego de catalisador: amostras CP #1 (WHSV alta), CP #2 (WHSV média) e CP #3 (WHSV baixa) em reator de leito fluidizado (BFB) por GC/qMS. Condições cromatográficas estão reportadas no item 3.6.....49	
Tabela 8: Compostos majoritários (área cromatográfica percentual relativa > 1%) tentativamente identificados por GC/qMS para os bio-óleos de <i>Eucalyptus sp.</i> e <i>Picea abies</i> por pirólise intermediária (FB) e pirólise rápida (BFB). Condições das análises cromatográficas de acordo com o descrito no item 3.6.....54	
Tabela 9: Compostos tentativamente identificados por GC×GC/TOFMS nos bio-óleos obtidos por pirólise em reator BFB dos resíduos de <i>Eucalyptus sp.</i> , <i>Picea abies</i> e <i>Picea abies</i> mediante uso de catalisador (CP #3) com percentagem de área cromatográfica relativa superior a 1%. As condições cromatográficas estão descritas no item 3.7.....66	

Tabela 10: Total de picos cromatográficos detectados e tentativamente identificados através de GC×GC/TOFMS para os bio-óleos resultantes de pirólise de *Eucalyptus sp.*, *Picea abies* sem o uso de catalisador e para *Picea abies* com o emprego de catalisador (CP #3), obtidos em reator BFB. As condições cromatográficas encontram-se descritas no item 3.7.....70

Tabela 11: Total de picos cromatográficos co-eluídos na primeira dimensão (¹D) ou em ambas as dimensões cromatográficas e que foram separados na segunda dimensão (²D) e por deconvolução espectral, correspondentes às análises cromatográficas realizadas com bio-óleos de serragem de *Eucalyptus sp.*, *Picea abies* e também com serragem de *Picea abies* a partir de pirólise catalítica (CP #3).....81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- BCO – bio óleo bruto (do inglês, *bio-crude oil*)
- BFB – leito fluidizado borbulhante (do inglês, *bubbling fluidized bed*)
- CP – pirolise catalítica (do inglês, *catalytic pyrolysis*)
- ¹D – primeira dimensão
- ²D – segunda dimensão
- 3D – tridimensional
- 1D-GC – cromatografia gasosa monodimensional
- DCM – diclorometano
- ESP – precipitador eletrostático (do inglês, *electrostatic precipitator*)
- GC – cromatografia gasosa (do inglês, *gas chromatography*)
- GC/MS – cromatografia gasosa acoplada a detector de espectrometria de massas (do inglês, *gas chromatography with mass spectrometric detector*)
- GC/qMS – cromatografia gasosa acoplada a detector de espectrometria de massas quadrupolar
- GC×GC – cromatografia gasosa bidimensional abrangente (do inglês, *comprehensive two-dimensional gas chromatography*)
- GC×GC/TOFMS – cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a detector de espectrometria de massas por tempo de voo (do inglês *time-of-flight mass spectrometric detector*)
- HHV – poder calorífico superior (do inglês, *high heating value*)
- RI – índice de retenção (do inglês, *retention index*)
- LLE – extração líquido-líquido (do inglês, *liquid-liquid extration*)
- LHV - poder calorífico inferior (do inglês, *low heating value*)
- LTPRI – índice de retenção linear com temperatura programada (do inglês, *linear temperature programmed retention index*)
- FB – leito fixo (do inglês, *fixed bed*)
- m/m% - percentual de bio-óleo obtido, representado pela razão entre a massa de bio-óleo e a massa de biomassa seca
- MCR – micro resíduo de carbono (do inglês, *micro carbon residue*)
- MDF – (do inglês, *medium-density fiberboard*)
- OSB – (do inglês, *oriented strand board*)

PAH – hidrocarboneto policíclico aromático (do inglês, *polycyclic aromatic hydrocarbon*)

P_M – período de modulação

RSD – desvio padrão relativo (do inglês, *relative standard deviation, %RSD*)

TCD – detector de condutividade térmica (do inglês, *thermal conductivity detector*)

TGA – análise termogravimétrica (do inglês, *thermogravimetric analysis*)

TIC – corrente iônica total (do inglês, *total ion current*)

TOFMS – espectrometria de massas por tempo de voo (do inglês, *time of flight mass spectrometry*)

t_{R_x} – tempo de retenção do analito x

t_{R_n} – tempo de retenção do alceno linear que é menos retido pela fase estacionária do que o analito x

$t_{R(n+1)}$ – tempo de retenção do alceno linear que é mais retido pela fase estacionária do que o analito x

1t_R – tempo de retenção na primeira dimensão

2t_R – tempo de retenção na segunda dimensão

US-EPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês, *Environmental Protection Agency of the United States*)

VTT – Centro de Pesquisas Técnicas (do finlandês, *Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus*)

ZSM-5 – zeólita (do inglês, *zeolite socony mobil*).

WHSV – velocidade espacial horária em peso (do inglês, *weight hourly space velocity*)

RESUMO

Bio-óleos obtidos através de pirólise de biomassas lignocelulósicas são uma alternativa complementar às fontes fósseis no processo de fabricação de combustíveis e outros produtos químicos. Foi feita uma comparação entre os bio-óleos obtidos em reatores de leito fixo (FB) e leito fluidizado borbulhante (BFB), empregando-se serragem de *Eucalyptus sp* (*hardwood*) e de *Picea abies* (*softwood*), resíduos produzidos em larga escala em diversos países. Observou-se maior rendimento do produto líquido (bio-óleo bruto) da pirólise em reator BFB (~70 %) do que no reator FB (~50 %). As cetonas e os fenóis foram os compostos majoritários obtidos nos bio-óleos, respectivamente. A predominância destes compostos químicos sugere que estes bio-óleos apresentam potencial para a indústria de polímeros, alimentícia entre outras. A análise realizada por GC×GC/TOFMS se mostrou importante para o estudo de três bio-óleos obtidos a partir de BFB, visto que foram verificadas imprecisões na análise dos mesmos bio-óleos quando a 1D-GCqMS foi utilizada, devido a co-eluições. O emprego de zeólita ZSM-5 em reator BFB aumentou o percentual de hidrocarbonetos aromáticos no bio-óleo, mostrando o potencial deste tipo de processo e resíduo para produção de combustível e a presença de hidrocarbonetos poliaromáticos trouxe um alerta para o correto gerenciamento da pirólise a fim de evitar a produção de compostos tóxicos.

ABSTRACT

Bio-oils obtained by pyrolysis of lignocellulosic biomass are a complementary alternative to fossil fuels in the manufacturing process of fuels and other chemicals. A comparison was made between the bio-oils obtained in fixed bed (FB) and bubbling fluidized bed (BFB) reactors, using sawdust of *Eucalyptus sp.* (hardwood) and *Picea abies* (softwood), waste produced on a large scale in different countries. It was observed a higher yield of liquid product in BFB reactor (~ 70%) than in the FB reactor (~ 50%). The ketones and phenols were the major compounds obtained in these bio-oils, respectively. The prevalence of these chemical compounds suggests that these bio-oils have potential for the polymer industry, food and others. The analysis by GC×GC/TOFMS was important for the study of the three bio-oils obtained from BFB, as inaccuracies in the 1D-GCqMS analysis were verified due to co-elutions. The use of zeolite ZSM-5 as a catalyst on the BFB reactor increased the percentage of aromatic hydrocarbons in the bio-oil, showing the potential of this type of process and residue for fuel production and the presence of polyaromatic hydrocarbons brought an alert to the proper management of pyrolysis in order to avoid the production of toxic compounds.

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A busca por meios alternativos para geração de energia e produtos químicos cresce a cada ano devido à perspectiva do esgotamento das reservas fósseis e também pela preocupação ambiental. A biomassa é definida como toda a matéria orgânica de origem vegetal, animal ou microrganismos e que seja passível de ser transformada em energia. Diversos materiais obtidos a partir do petróleo podem também ser obtidos a partir de biomassa lignocelulósica, sendo 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 destes derivados de materiais lignocelulósicos acontece através da quebra dos biopolímeros componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) em compostos mais acessíveis e passíveis de transformação, podendo-se utilizar plataformas de transformação bioquímica e térmica.¹⁻⁴

As preocupações relativas ao impacto dos processos produtivos sobre o meio ambiente vêm ganhando mais força junto à sociedade e muito já se tem progredido de forma a tentar diminuir o uso de combustíveis fósseis através dos chamados combustíveis de primeira geração, como o biodiesel (óleo vegetal) e bioetanol (cana de açúcar), os quais se utilizam da biomassa bruta para sua produção. Desta forma, estes materiais trazem consigo várias questões éticas, como o fato de um possível alimento ser transformado em combustível, além de haver a necessidade de grandes áreas de plantio para seu cultivo, o que pode ser uma dificuldade em vários lugares do planeta. Alguns pesquisadores afirmam que a redução da emissão de CO₂, neste caso, não compensa a concorrência com a indústria alimentícia e que estes materiais devem ser usados ou como parte da solução na substituição de combustíveis fósseis, ou apenas até que sejam desenvolvidas técnicas mais eficientes para a geração dos combustíveis de segunda geração, isto é, aqueles gerados a partir de resíduos de biomassa lignocelulósica.^{1,5-7}

O bio-óleo é um dos produtos que podem ser obtidos de biomassa a partir da conversão térmica da mesma e que vem ganhando grande destaque, pois, apresenta-se como um material líquido altamente oxigenado que pode ser facilmente transportado, armazenado e convertido em materiais de maior valor agregado. Este material é obtido submetendo-se a biomassa à pirólise – técnica caracterizada pela degradação térmica de macromoléculas

(temperaturas acima de 400°C), realizada em ausência completa ou parcial do agente oxidante de forma que a gaseificação não ocorra extensivamente.^{5,8-10}

Uma das grandes vantagens deste material é a disponibilidade de matérias primas que podem ser empregadas como fonte na obtenção do mesmo. Dentre estas destacam-se os resíduos de diversas atividades industriais, como aqueles gerados pela indústria de celulose, alimentícia, agroindústrias, etc., e que, além de serem encontrados facilmente, têm um custo baixíssimo, visto que estes muitas vezes não tem utilização prática, sendo uma opção extremamente interessante tanto financeira, quanto ambientalmente.¹¹

A qualidade do bio-óleo obtido será influenciada tanto pelas condições do processo (temperatura de pirólise, taxa de aquecimento, etc.), quanto pelo tipo de biomassa utilizada.¹ De forma abrangente, as madeiras são agrupadas em dois grandes grupos: madeiras de coníferas ou *gymnospermas* (*softwood*) e madeiras de folhosas ou *angiospermas* (*hardwood*). Entre elas há diversas particularidades e características químicas de seus componentes que terão influência durante o processo de degradação térmica.¹² As madeiras de folhosas são muito utilizadas por empresas de celulose e papel no Brasil, em especial o *Eucalyptus sp.* que juntamente com o *Pinus* correspondem a 93% da madeira plantada no país. O emprego destas madeiras em várias atividades industriais gera milhões de toneladas de resíduo por ano. Segundo dados fornecidos em comunicação oral com o gerente de qualidade e meio ambiente da indústria Celulose Riograndense do grupo CMPC, Clovis Zimmer, são gerados cerca de 1500 a 2000 t/mês de serragem oriunda do picador apenas desta fábrica. No caso das madeiras de coníferas, estas têm uma importância econômica significativa em países europeus. Este é o caso da *Picea abies*, a qual é uma das principais madeiras utilizadas pelas empresas de celulose da Escandinávia, correspondendo a 50 – 90% do total utilizado.¹³

A caracterização dos bio-óleos é trabalhosa e difícil, dada a sua complexidade, que é resultante do grande número de classes químicas e componentes neles contidos. A cromatografia gasosa monodimensional acoplada à detecção através de espectrometria de massas (1D-GC/MS) é uma ferramenta importante para essa caracterização, porém, não consegue fazê-lo por completo devido a limitações da técnica, podendo ser empregada para verificação dos compostos majoritários dos bio-óleos, para posterior escolha de seu destino final e também na investigação de processos de melhoramento (*upgrade*) que sejam os mais adequados a estes.¹⁴ Entretanto, conforme este material ganha força como insumo para produtos químicos e combustíveis aumentam também as preocupações com relação aos possíveis danos ambientais que estes possam provocar pela presença de compostos tóxicos formados durante sua combustão.⁹ Neste sentido, bem como em uma caracterização mais

ampla dos bio-óleos, a cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à detecção por espectrometria de massas por tempo de voo (GC×GC/TOFMS) vem auxiliar no estudo completo dos mesmos. Introduzida em 1991 por J. Philips, esta técnica cromatográfica apresenta o mesmo tempo de análise da cromatografia monodimensional, porém com aumento significativo na capacidade de pico, detectabilidade, seletividade e resolução. Dessa forma, mesmo compostos em concentrações muito pequenas podem ser separados e identificados, à medida que o conjunto de colunas é escolhido de forma adequada para matriz a ser analisada.¹⁵ Além disso, o TOFMS também proporciona informações espectrais que podem ajudar na busca da identidade dos componentes de bio-óleos, bem como na separação entre compostos que se sobrepõe parcialmente no cromatograma.¹⁶

Neste trabalho a caracterização dos bio-óleos obtidos por pirólise em leito fixo e fluidizado dos resíduos de *Eucalyptus sp.* e *Picea abies* foi realizada utilizando as técnicas de cromatografia monodimensional e bidimensional abrangente acopladas a espectrometria de massas, a fim de se vilumbrar possíveis utilizações para os mesmos. Neste contexto, *Eucalyptus sp.* foi empregado como uma madeira representativa das folhosas e a *Picea abies*, como representativa das madeiras de coníferas.

1.1.OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem por objetivo caracterizar os bio-óleos obtidos a partir da pirólise dos resíduos de serragem de *Eucalyptus sp.* (*hardwood*) e *Picea abies* (*softwood*) provenientes do setor florestal, utilizando as técnicas de cromatografia gasosa monodimensional acoplada a detector de espectrometria de massas quadrupolar (GC/qMS) e de cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a detector de espectrometria de massas por tempo de voo (GC×GC/TOFMS).

1.1.2. Objetivos Específicos

- Otimizar o processo de pirólise em reator de leito fixo para a serragem de *Eucalyptus sp.*, tendo como indicador de eficiência de processo o rendimento de bio-óleo bruto.
- Pirolisar em reator de leito fixo as amostras de serragem de *Picea abies* usando o processo otimizado para a serragem de *Eucalyptus sp.*
- Pirolisar em reator de leito fluidizado borbulhante a amostra de serragem de *Eucalyptus sp.* utilizando processo reportado na literatura científica.
- Realizar a análise qualitativa dos bio-óleos obtidos por pirólise em reator de leito fixo e fluidizado de serragem de *Eucalyptus sp.* e *Picea abies* por GC/qMS, verificando quais os bio-óleos seriam os mais promissores para posterior análise por cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a detector de espectrometria de massas por tempo de voo (GC×GC/TOFMS).
- Realizar a análise qualitativa dos bio-óleos considerados mais promissores e avaliar sua composição química para verificar a possibilidade de futuro aproveitamento dos mesmos como combustíveis ou fontes de produtos químicos, por GC×GC/TOFMS.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A biomassa se apresenta como uma matéria prima versátil, pois tanto pode ser vista como ponto de partida para produção de combustíveis, como também para geração de produtos químicos. No entanto, o acesso aos compostos é difícil devido à estrutura tridimensional da biomassa formada por celulose, hemicelulose e lignina, sendo necessários processos de conversão bioquímica e/ou térmica para que se chegue aos produtos desejados.⁴

No Brasil, a via bioquímica é a mais usada, com a produção do bioetanol e do biodiesel a partir de cana-de-açúcar e soja, porém, essa técnica demanda grandes campos de plantação o que gera preocupação, especialmente nos países que não possuem grandes extensões de terra. Estes são os chamados combustíveis de primeira geração. Alternativos a eles estão os combustíveis de segunda geração, os quais fazem uso de resíduos agroindustriais como cavacos de madeira, caroços e cascas de frutas, casca de arroz, entre outros, para geração de energia.^{7,17}

2.1. BIOMASSA

Definida como todo material composto essencialmente por carbono, hidrogênio e oxigênio e que seja passível de ser transformado em energia, a biomassa compreende toda matéria orgânica seja esta de origem animal, vegetal ou de micro-organismos.^{3,4}

A biomassa foi a principal fonte mundial de energia durante milhares de anos, porém, sua utilização foi sendo reduzida à medida que os combustíveis fósseis foram sendo introduzidos. Até 1900, carvão, ácido acético, acetona e outros produtos químicos pirolenhos eram extraídos da pirólise de madeira de folhosas (*hardwood*) e a indústria naval obtinha terpenos, alcatrão entre outros produtos a partir de madeiras de coníferas (*softwood*). Durante a Primeira Guerra Mundial, a Alemanha produziu combustíveis de hidrocarbonetos líquidos a partir da hidrogenação destrutiva de carvão (processo *Bergius*). Entretanto, devido ao investimento pesado da indústria petroquímica em pesquisas para aperfeiçoar o processo de conversão térmica de petróleo em hidrocarbonetos, resultando em um processo rápido, com altos rendimentos e seletivo, a biomassa teve seu uso restringido. No entanto, durante a primeira crise do petróleo em meados de 1970, o interesse por materiais renováveis teve um novo impulso e a biomassa ganhou um novo espaço.^{2,4}

Os materiais lignocelulósicos estão inseridos neste conceito de biomassa e são uma opção interessante, principalmente se forem considerados os descartes desses materiais provenientes da indústria de celulose, agroindústrias, alimentícia, etc.. Além de estar disponível de forma abundante e com baixos custos, a utilização de descartes traz outros benefícios, como o fato de não haver a necessidade de uma área específica de plantio e a solução do problema de disposição destes resíduos. Agregado a isto, está o fato destes materiais serem considerados fontes de recursos renováveis.^{4,5}

Por outro lado, é importante registrar que a produção de energia a partir da biomassa não é simples. Primeiro porque se sabe que a biomassa bruta pode ocupar volumes consideráveis, sendo de difícil manejo e transporte. Segundo, a combustão incompleta desta matéria prima causa preocupação aos ambientalistas, pois, pode produzir monóxido de carbono e quando temperaturas muito altas são usadas, alguns óxidos nitrosos também podem ser liberados. Entretanto, existem maneiras adequadas de empregar-se a biomassa para produção de combustíveis e outros produtos, como, por exemplo, as transformações bioquímicas utilizadas na produção de bioetanol (cana-de açúcar) e biodiesel (soja) e termoquímicas para a produção de bio-óleo. Os processos termoquímicos controlados podem gerar produtos com características químicas similares às da biomassa, porém, de fácil transporte e armazenamento. Sendo assim, o acoplamento de estações de termoconversão em plantas industriais já existentes é benéfico e atrativo tanto ambientalmente, pois evita o transporte e depósito de grandes toneladas de resíduo, quanto financeiramente, uma vez que podem ser utilizados para fins mais nobres, como para geração de energia.¹⁸

De forma abrangente, as madeiras são agrupadas em dois grandes grupos: madeiras de coníferas (*softwood*) e madeiras de folhosas (*hardwood*). As madeiras de coníferas fazem parte do grupo das *gimnospermas*, sendo caracterizada pela folhagem em forma de agulha e ausência de frutos. Já as madeiras de folhosas fazem parte do grupo das *angiospermas dicotiledôneas*, sendo caracterizada pelas folhas largas e presença de frutos.¹⁹

A biomassa lignocelulósica é formada, sobretudo, por lignina, hemicelulose e celulose, além de compostos orgânicos extraíveis e minerais inorgânicos. A depender da origem desta, algumas variações nesses componentes principais serão observadas.^{1,12,21}

A lignina é o terceiro componente mais abundante correspondendo a um intervalo de 23% a 33% em madeiras de coníferas e 16% a 25% em madeiras de folhosas e é essencial para a vida das plantas vasculares uma vez que, combinada à celulose, fornece força para o tronco, permitindo a fotossíntese acima do nível do chão. Além disto, sua estrutura amorfa com ligações cruzadas de substâncias polifenólicas conectadas via unidades “hidróxi” e

“metóxi” substituídas de fenil-propano forma uma proteção aos carboidratos da planta contra ataques de microrganismos e insetos.^{1,22,23} A maneira pela qual essas substâncias estão ligadas afetará tanto sua estrutura, quanto sua reatividade.^{3,23} A **Figura 1** mostra os três precursores monoméricos típicos da lignina e que diferem entre si pelo número de grupos metóxi ligados ao anel fenólico.²⁴

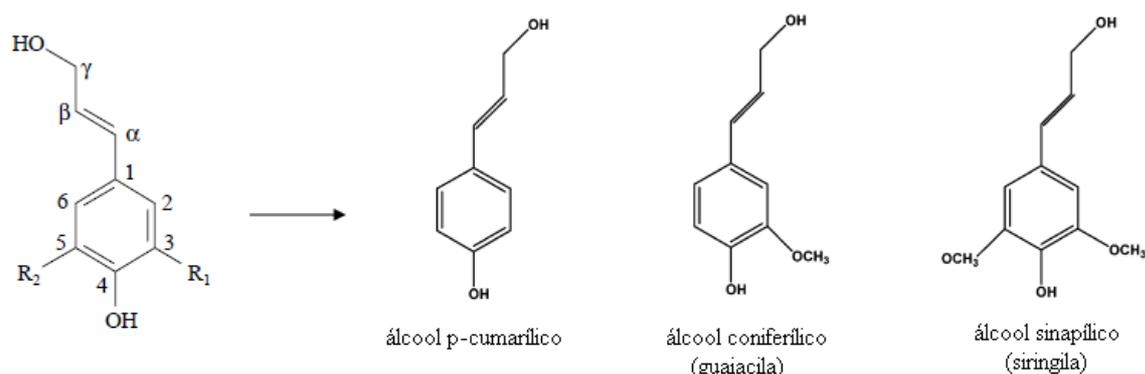


Figura 1: Principais álcoois precursores da estrutura da lignina

O polímero irregular tridimensional – lignina – é formado através de uma série de polymerizações via radicais livres, iniciadas por enzimas, a partir desses três álcoois precursores.^{3,25} Dessa forma, ao contrário de outros polímeros, a lignina possui uma grande quantidade de ligações diferentes entre seus monômeros, ocorrendo grande variação na sua estrutura. Nas madeiras de coníferas é possível observar uma predominância da unidade monomérica do álcool coniferílico, sendo denominada lignina do tipo G (guaiaicila). Já nas madeiras de folhosas predomina o copolímero formado pelas unidades álcool coniferílico e sinapílico, sendo denominada lignina do tipo GS (guaiaicila-siringila).^{3,25,26}

A segunda estrutura mais comum nos materiais lignocelulósicos é a hemicelulose correspondendo a 28% em *gimnospermas* e 35% em *angiospermas*. Também chamada de poliose, a hemicelulose se caracteriza por uma mistura de monossacarídeos como pentoses, hexoses, ácidos urônicos e grupos acetilas. Grande parte do ácido acético liberado durante a pirólise de materiais lignocelulósicos está ligado à desacetilação da hemicelulose.¹ Comparativamente, a principal diferença entre as madeiras de folhosas e as madeiras de coníferas, no que diz respeito à hemicelulose, está na proporção entre os monômeros de pentoses e ácidos hexurônicos. Enquanto a madeira de folhosas apresenta maior quantidade de heteroxilanas e menores quantidades do ácido glucurônico, as madeiras de coníferas terão

menores quantidades de xilose e maiores quantidades de glucomanas e galactoglucomanas parcialmente acetiladas.^{1,21}

Por fim, a celulose é a principal constituinte da biomassa e é responsável pela resistência da planta correspondendo a, aproximadamente, 40% - 50% do peso da mesma. Esta estrutura se apresenta na forma de uma biopolímero linear de alto peso molecular formado exclusivamente por moléculas de glucopiranosose conectadas via ligações das posições $\beta 1$ e 4 (**Figura 2**). Estas cadeias de glicose interagem entre si através de ligações de hidrogênio, o que resulta num polímero insolúvel em água e altamente cristalino.^{1,12,21}

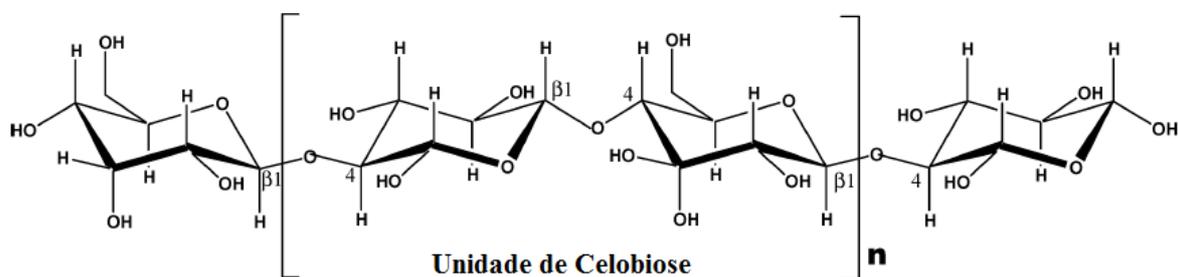


Figura 2: Estrutura química da celulose.

2.2. PIRÓLISE

Caracterizada pela degradação térmica na ausência total ou parcial de oxigênio dando origem a produtos líquidos, sólidos e gasosos, a pirólise é uma alternativa interessante para a conversão de biomassa em produtos de maior valor agregado. A variação de alguns parâmetros desse processo como, por exemplo, taxa de aquecimento e temperatura final de pirólise, poderá resultar em diferentes produtos ao final do processo.^{1,9,27}

Vários autores descrevem que temperaturas baixas e longos tempos de residência do vapor em contato com a biomassa geram maiores proporções de carvão. Temperaturas altas e longos tempos de residência aumentam a conversão da biomassa em gás. Temperaturas moderadas em conjunto com tempos de residência inferiores a dois (2) segundos geram maiores rendimentos do produto líquido, também conhecido como bio-óleo. Estes processos são chamados pirólise lenta ou carbonização, gaseificação e pirólise rápida, respectivamente.^{5,8,9,28} Recentemente, um novo caso de pirólise foi descrito na literatura por *Bridgwater*²⁹, onde temperaturas em torno de 500°C e tempos de residência do vapor de 10 a 30 s são empregados, tendo o bio-óleo como produto majoritário. Este caso trata-se da

pirólise intermediária. A **Tabela 1** mostra os rendimentos normalmente obtidos para os diferentes tipos de pirólise.

Tabela 1: Rendimentos típicos obtidos para diferentes tipos de pirólise (% em base seca)⁹

Modo	Condição	Produto líquido (%)	Produto sólido (%)	Produto gasoso (%)
Rápida	~500°C, tempo de residência ~1 s	75	12	13
Intermediária	~500°C, tempo de residência ~10-30 s	50, duas fases	25	25
Carbonização (lenta)	~400°C, tempo de residência de horas/dias	30	35	35
Gaseificação (lenta)	~750 – 900°C	5	10	85
Torrefação (lenta)	~290°C, tempo de residência ~10-60 min	0-5	80	20

A pirólise rápida é a técnica que vem ganhando maior espaço nos últimos anos por gerar maiores rendimentos do produto líquido (bio-óleo). As razões para o interesse crescente por este produto são a maior facilidade de transporte do bio-óleo do que da biomassa que o originou e o fato de que o bio-óleo se constitui em um produto bastante complexo quimicamente, que pode ser convertido em uma série de outros produtos de interesse industrial.²⁸ Porém, para que ocorra a pirólise rápida de forma a maximizar os rendimentos do produto líquido, alguns parâmetros devem ser seguidos e dentre eles destacam-se: (a) taxas de aquecimento elevadas, o que implica em transferências de calor muito rápidas entre a fonte de calor e a biomassa; (b) temperatura de pirólise cuidadosamente controlada em valores próximos a 500°C; (c) curtos tempos de permanência do vapor quente (~2 s), evitando-se, assim, reações radiculares secundárias entre as moléculas altamente reativas formadas; (d) remoção rápida das cinzas para minimizar o craqueamento dos gases condensáveis, uma vez que as cinzas podem funcionar como um catalisador; (e) resfriamento rápido dos vapores da pirólise para gerar o bio-óleo.^{1,9,10,27}

O tipo de biomassa a ser utilizada no processo é outro aspecto relevante no que tange às variações que serão obtidas na composição qualitativa e quantitativa do bio-óleo obtido.

Na literatura científica existem dezenas de trabalhos os quais utilizam variados tipos de biomassa como, por exemplo, caroço de cereja^{5,30}, resíduos de uva^{31,32}, algas^{17,33,34}, caroço de pêssego³⁵, casca de arroz^{35,36}, casca de palma³⁷, resíduos de processamento de peixes³⁸, serragens de madeira de folhosas³⁹⁻⁴¹ e de coníferas^{22,40,42}, entre outras biomassas, ficando evidente a predisposição para o uso de resíduos industriais. No caso dos resíduos agrícolas, estes normalmente apresentam menores quantidades de lignina e maiores de hemicelulose e cinzas/metais alcalinos em comparação com a biomassa lenhosa, o que resulta em maiores razões molares de oxigênio/carbono e maior formação de gás e água durante a pirólise. Desta forma, bio-óleos derivados de resíduos agrícolas terão um poder calorífico menor, quando comparados à biomassa de origem lenhosa.^{7,43}

O teor de umidade presente na matéria prima é outro parâmetro importante no resultado obtido no processo de termo-decomposição e uma das consequências da presença de água é a redução na eficiência do bio-óleo como possível combustível, diminuindo seu poder calorífico. Além disso, durante o processo de pirólise também haverá formação de água por reações químicas, conseqüentemente, o ideal é que o percentual de umidade presente originalmente na biomassa seja inferior à 10%, de forma a minimizar o teor total de água no bio-óleo resultante.⁹ Semelhantemente, o diâmetro médio das partículas de biomassa têm um papel fundamental, visto que os grânulos devem apresentar diâmetro suficientemente pequenos (finos) de tal forma que permitam a troca rápida de calor, porém, sem causar entupimento de tubulações. Vários estudos relatam este fato, descrevendo que diâmetros ideais para as partículas de biomassa em reatores de leito fluidizado devem ser inferiores a 3 mm.^{44,45} No estudo feito por *Heo et al.*⁸, diâmetros médios de 0,3 mm, 0,7 mm e 1,3 mm foram testados em reator de leito fluidizado, observando-se que ocorreu uma diminuição significativa no rendimento de bio-óleo, quando os valores extremos foram empregados, sendo o maior rendimento observado com diâmetros de 0,7 mm.

A troca rápida de calor entre a fonte de aquecimento e a biomassa talvez seja o ponto mais importante no que diz respeito ao controle adequado do processo pirolítico. Neste contexto, inserem-se os vários tipos de reatores utilizados para pirólise que são considerados por alguns autores como o “coração” desta técnica de termodegradação. Na literatura científica existem diversos artigos de revisão descrevendo os tipos de reatores e seus usos, e de forma praticamente unânime, os reatores de leito fluidizado são descritos como sendo ideais, pois, conforme descrito acima, atingem todas as expectativas impostas para a realização da chamada pirólise rápida e são praticamente os únicos utilizados em escala comercial para produção de biocombustíveis e produtos químicos. Os demais modelos como

os reatores utilizados para pirólise a vácuo, pirólise ablativa, cone rotatório, reator de leito fixo entre outros modelos vêm sendo estudados em escala de bancada ou em plantas piloto.^{7,9,10,27,44} De maneira sucinta, a pirólise a vácuo emprega taxas de aquecimento menores, porém tempos de residência dos vapores condensáveis comparáveis a uma pirólise rápida. Devido a ação do vácuo, os gases condensáveis são rapidamente separados e, em seguida, resfriados, gerando o bio-óleo com rendimentos de 30 a 50% para biomassa lignocelulósica.^{40,46} As principais vantagens desta técnica são: a possibilidade de se usar biomassas com tamanhos de partícula maiores e o fato de não haver necessidade de gás de arraste. A principal desvantagem deste método é justamente o baixo rendimento e a necessidade do uso de pressões negativas muito altas, gerando gastos excessivos com energia. Já no processo ablativo, a biomassa é pressionada sob uma superfície rotativa aquecida, deixando um filme oleoso que é, em seguida, evaporado. Esta técnica tem a desvantagem de necessitar superfícies de contato muito grandes, sendo difícil a ampliação para seu uso em larga escala, porém tem a vantagem de não haver a necessidade de usar diâmetros de partículas pequenos, podendo-se usar até mesmo cavacos de madeira.^{7,46} A tecnologia empregada no reator de cone rotatório é baseada na rápida transferência de calor de um cone aquecido para a biomassa, sendo também utilizado um material fluidizante (areia ou mesmo um catalisador) para aumentar a superfície de contato apresentando rendimentos de 60 a 70%. A vantagem desta técnica é que não é necessário o uso de gás de arraste e a desvantagem é a necessidade de um tamanho de partícula da biomassa em torno de 200 μm .⁴⁶

O reator de leito fluidizado borbulhante (**Figura 3**) é um dos mais utilizados para fins industriais, por ser facilmente construído, operar à pressão atmosférica, manter boa estabilidade da temperatura, além de apresentar uma troca de calor com a biomassa muito eficiente o que implica em um ótimo desempenho, gerando rendimentos de aproximadamente 70-75 m/m% (m/m: massa de bio-óleo/ massa de biomassa) para a madeira em base seca.^{7,27}

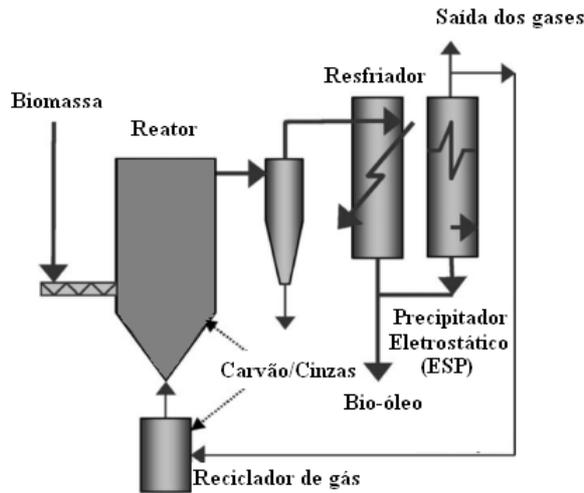


Figura 3: Esquema representativo do reator de leito fluidizado borbulhante. (Adaptado da referência²⁷)

Os reatores de leito fixo (**Figura 4**) são fruto de uma tecnologia simples e confiável, porém, boa parte dos autores os apresenta como um reator ideal para gaseificação e não para pirólise rápida. Isto porque, atingir os requisitos de transferência rápida de calor e rápida saída dos gases para evitar reações secundárias é algo difícil neste tipo de reator.^{9,27} Diversos estudos científicos reportam a utilização deste tipo de reator para produção de bio-óleo com a obtenção de rendimentos inferiores aos obtidos por leito fluidizado, mas ainda assim aceitáveis.^{11,31,47-49}

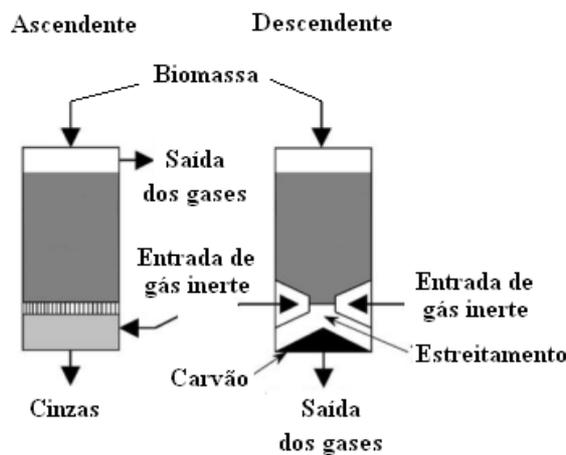


Figura 4: Esquema representativo de reatores de leito fixo (Adaptado da referência²⁷)

Conforme dito anteriormente, durante a pirólise rápida três produtos são sempre gerados – sólido (carvão ou cinzas), líquido (bio-óleo) e gasoso – e apesar de o bio-óleo ter a

maior visibilidade, quando se trata de pirólise rápida e intermediária, os demais produtos também encontram um destino final e, podem, em outras condições de processo, tornarem-se os produtos principais (pirólise lenta e gaseificação).^{1,9}

No caso da pirólise lenta (torrefação), a qual ocorre em temperaturas de aproximadamente 300°C e tempo de residência dos gases de 10 a 60 minutos, haverá um maior rendimento em produto sólido (carvão) e as condições de processo também influenciarão nas características do carvão obtido. O carvão, sendo este constituído por carbono orgânico, pode ser utilizado para diversos fins desde filtros industriais até adubos, porém, uma forma conveniente de utilizá-lo é no próprio processo de pirólítico como fonte energética, tornando-o praticamente autossuficiente em energia.^{9,27,50-52}

No que diz respeito ao produto gasoso da pirólise este é constituído por hidrocarbonetos de cadeias carbônicas pequenas, dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), metano (CH₄), hidrogênio (H₂) e pode ser utilizado para gerar o chamado *gás de síntese* (essencialmente, uma mistura de H₂ e CO), porém, normalmente o mesmo sofre combustão e volta ao processo de pirólise como fonte de calor ou é empregado para a secagem da biomassa.^{7,9,53}

Levando-se as informações dos parágrafos anteriores em consideração, observa-se o grande potencial da pirólise rápida para transformação dos resíduos lignocelulósicos em produtos de maior valor agregado, bem como para o aproveitamento conveniente dos subprodutos sólidos e gasosos para diversos fins. Atualmente, existem várias empresas e outras instituições que têm plantas de pirólise rápida em funcionamento. Dentre elas destacam-se: *AgriTherm* (Canadá - 200 kg.h⁻¹), *Biomass Engineering Ltd* (Reino Unido - 200 kg.h⁻¹); *DynaMotive* (Canadá - 8000 kg.h⁻¹), *Ensyn* (Canadá - 4000 kg.h⁻¹), *PyTec* (Alemanha - 250 kg.h⁻¹), *BTG* (Holanda - 2000 kg.h⁻¹), sendo que *DynaMotive*, *Ensyn* e *BTG* juntamente com o *Karlsruhe Institute of Technology - KIT* (Alemanha), lideram as pesquisas e desenvolvimentos nesta área.^{7,9} Além disto, grupos de pesquisa como o *Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus (VTT)* (Finlândia) e a *Aston University* (Reino Unido) destacam-se pela extensiva pesquisa neste campo.^{9,20,43,54-56} No Brasil, a produção de bio-óleo ainda é muito pequena se for comparada ao grande aporte de resíduos gerados em diversas agroindústrias e que poderiam ser utilizados de maneira mais nobre. A empresa *Bioware* é um dos exemplos de produção de bio-óleo e carvão a partir da biomassa no Brasil, com plantas de pirólise rápida com capacidade de 200 a 2000 kg.h⁻¹.⁵⁷

Sabe-se que ainda existem muitos problemas a serem solucionados para a produção em larga escala deste produto líquido. Entre eles estão questões como o custo de produção,

incompatibilidade do bio-óleo com combustíveis convencionais, alto teor de oxigênio, corrosividade, alta viscosidade, entre outros. O emprego do conceito das chamadas biorrefinarias – complexos de produção de energia e insumos químicos de grande demanda e valor agregado – surge como uma possível solução para parte dos problemas, pois, nestes espaços a biomassa pode ser convertida em vetores energéticos por diferentes processos, podendo gerar combustíveis, energia elétrica, produtos químicos, entre outros.^{6,7,9,26} A **Figura 5** mostra um exemplo deste tipo de planta.

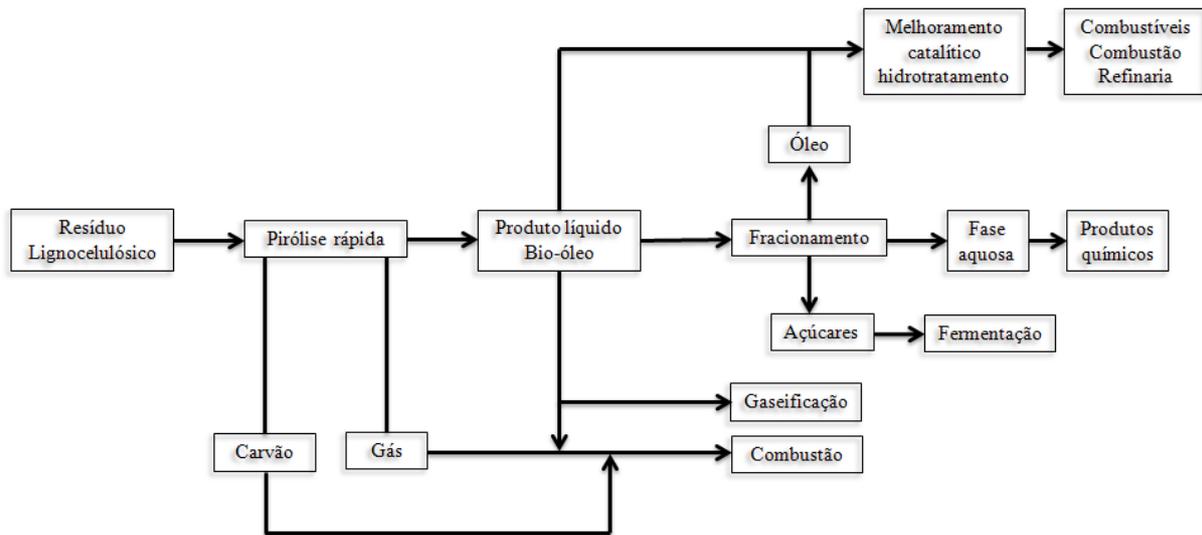


Figura 5: Exemplo de biorrefinaria baseada em pirólise rápida. (adaptado da referência⁹)

A atual proposta feita pela União Europeia é que o processo de melhoramento do bio-óleo seja feito em espaços específicos para tal. Desta forma, a biomassa é convertida a bio-óleo em sítios industriais descentralizados e este é então levado até estações centralizadas de refino. É o que já ocorre com a empresa *Envergent* (Canadá), na qual o processo de pirólise é realizado na planta *Ensyn's Rapid Thermal Processing - RTP* (Canadá), seguida do melhoramento do bio-óleo realizado na *UOP Hydorprocessing Technology* (EUA). O *Karlsruhe Institute of Technology - KIT* (Alemanha) também faz uso de procedimento similar e mais recentemente, a *Dynamotive* (Canadá) anunciou parceria com a *IFP* para hidrotratamento do bio-óleo.^{7,9,58} Estes processos de cooperação entre as empresas produtoras e de refino já acontecem no caso do petróleo e podem vir a diminuir em muito o custo dos bioprodutos provenientes de resíduos lignocelulósicos.⁵⁹ Uma alternativa conveniente em termos de redução de custos de produção seria incluir plantas de pirólise nas empresas geradoras dos resíduos lignocelulósicos, de forma que estas pudessem aproveitar o poder

calorífico dos gases e do carvão para prover autossuficiência a suas instalações e o bio-óleo poderia ser vendido para refinarias, as quais fariam o fracionamento e melhoramento do mesmo.

É importante ressaltar que, por se tratar de um processo de combustão, a preocupação relacionada à formação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH, do inglês, *polycyclic aromatic hydrocarbon*) e outras substâncias tóxicas é iminente. O grupo dos PAH consiste de compostos com dois ou mais anéis aromáticos fundidos e dentre estes, 17 são listados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA, do inglês, *Environmental Protection Agency*) como prioritários, por serem mais nocivos ou estarem presentes de maneira mais frequente no ambiente. Os PAH de baixa massa molecular, como antraceno e fluoreno, se degradam mais facilmente apresentando, por exemplo, tempos de meia vida em sedimento de alguns dias, enquanto que os de alta massa molecular, como pireno, fluoranteno, benzo(a)antraceno, benzo(g,h,i)perileno) são mais persistentes, com tempos de meia vida em solos e sedimentos que podem atingir alguns anos, além de serem considerados possivelmente carcinogênicos.^{60,61} Além destes, a formação de dioxinas também causa preocupação, uma vez que podem ser formadas através da condensação de precursores quimicamente semelhantes, como clorobenzenos e clorofenóis, por reações que ocorrem exclusivamente na fase gasosa em temperaturas de até 800°C ou heterogeneamente com temperaturas entre 300 e 500°C. Outra possível rota de formação das dioxinas é pela combinação de carbono, oxigênio e cloro, na presença de catalisadores metálicos, conhecida como síntese “de novo”, onde a formação destas alcança um máximo em aproximadamente 325°C.⁶²⁻⁶⁶ Na primeira rota, as dioxinas podem ser formadas em atmosfera inerte ou oxidante e também na presença de catalisadores, os quais são tipicamente as cinzas leves resultantes da combustão.⁶⁷ Sabe-se que até mesmo as madeiras não tratadas contêm pequena quantidade de cloro, o que as torna potencialmente geradoras de dioxinas durante processos térmicos.⁶⁸ Uma maneira de tentar minimizar esta possibilidade seria o pré-tratamento da biomassa através de uma lavagem ácida para retirada destes catalisadores naturais ou ainda, a remoção rápida das cinzas durante o processo de pirólise através de ciclones ou outro método mais conveniente. Porém, mesmo com estes cuidados, a geração de dioxinas não pode ser descartada, sendo necessário acompanhamento ambiental. No que diz respeito a procedimentos e critérios para o tratamento térmico de resíduos, a resolução CONAMA 316/02 regulada pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente considera que as emissões atmosféricas de dioxinas e furanos não devem ultrapassar o limite de 0,50 ng.m⁻¹.⁶⁹

2.3. BIO-ÓLEO E SUAS APLICAÇÕES

O bio-óleo, também chamado líquido de pirólise, óleo de pirólise, bio-óleo bruto (BCO, do inglês *bio-crude oil*), líquido de madeira, óleo de madeira, entre outros, é uma microemulsão de cor marrom-escura composta por hidrocarbonetos altamente oxigenados e água. Sua composição elementar se aproxima em muito à biomassa, sendo formado pela rápida e simultânea despolimerização e fragmentação dos principais componentes desta (celulose, lignina e hemicelulose) através de processos térmicos.^{9,50,51,70}

Durante estes processos de despolimerização e fragmentação um grande número de compostos é formado entre fenóis, cetonas, ácidos carboxílicos, hidrocarbonetos, açúcares, entre outros. Devido a esta composição tão rica, o bio-óleo apresenta grande potencial para diversas aplicações, mas também representa um grande desafio devido a suas propriedades físico-químicas peculiares.^{6,9,71} A **Tabela 2** traz um resumo destas propriedades do bio-óleo de madeira apresentadas por diversos artigos.^{9,10,70}

Tabela 2: Propriedades físico-químicas típicas de bio-óleo de madeira em comparação com óleo pesado derivado de petróleo. (Adaptado das referências^{9,10,70})

Propriedade física	Bio-óleo	Óleo pesado
Umidade	25%	0,1%
pH	2,5	-
Peso específico	1,20	0,94
C	56%	85%
H	6%	11%
O	38%	1,0%
N	0-01%	0,3%
Cinzas	0 - 0,2%	0,1%
Poder calorífico superior	17 MJ.kg ⁻¹	40 MJ.kg ⁻¹
Viscosidade (40°C e 25% de água)	40-100 mPa.s ⁻¹	180 mPa.s ⁻¹
Sólidos	0,1%	1%
Resíduo de destilação a vácuo	Maior do que 50%	1%

C: carbono; H: hidrogênio, O: oxigênio; N: nitrogênio; Peso específico é adimensional pois é a razão entre a densidade da substância e a densidade de um padrão.

Dentre as várias possibilidades de uso, a substituição dos combustíveis fósseis por bio-óleo tem sido a maior motivação para os estudos neste campo. Isto porque, os motores a combustão, especialmente para o caso de veículos de transporte pesados, dificilmente conseguirão ser substituídos em curto prazo, portanto, encontrar uma alternativa similar ao

petróleo, porém, ambientalmente amigável é uma necessidade.⁶ No entanto, devido à grande quantidade de água presente neste óleo, seu poder calorífico é muito menor quando comparado ao dos combustíveis fósseis, obtendo-se valores de ~ 17 MJ, comparativamente a ~ 40 MJ correspondente ao óleo pesado. Embora este líquido pirolítico seja chamado de “bio-óleo”, ele não é miscível em combustíveis derivados de petróleo. Além disto, devido à grande quantidade de compostos oxigenados, apresenta uma série de propriedades físico-químicas que dificultam seu uso diretamente como combustível. Em contrapartida, a presença de água torna o bio-óleo menos viscoso e, portanto, mais fácil de ser bombeado e transportado e esta diminuição no poder de combustão pode também diminuir a emissão de NO_x por proporcionar temperaturas mais baixas no momento da queima.^{1,6}

Apesar das dificuldades, existem diversos relatos do uso do bio-óleo bruto em motores a diesel, já que estes são relativamente insensíveis aos componentes do bio-óleo. Grupos de pesquisa como o *Aston University (Reino Unido)*, o *Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus (VTT, Finlândia)*, *Massachusetts Institute of Technology (MIT, Estados Unidos)* e a *University of Rostock (Alemanha)*, tem colaborado com empresas de motores a diesel remanufaturados como a *Ormrod Diesels* e *Wärtsilä Diesel*. Pesquisas científicas nesta direção vem sendo feitas desde 1990, quando o primeiro teste em larga escala do uso do bio-óleo em caldeiras de aquecimento tiveram seus resultados publicados. Desde então, muitos progressos tem sido feitos nesse sentido, como por exemplo, o uso do bio-óleo em caldeiras de aquecimento para óleo combustível leve (300-1000kW).^{6,43}

À exceção dos casos onde motores adaptados são usados ou quando o bio-óleo é misturado a outros tipos de combustíveis como etanol⁷² e diesel⁷³, é senso comum a ideia de que o bio-óleo, devido as suas características, dificilmente poderá ser usado diretamente como combustível nos motores à combustão existentes atualmente sem que modificações sejam feitas ou nos motores ou no bio-óleo por processos de melhoramento (*upgrade*). Porém, este é uma opção viável como matéria prima para as biorrefinarias, podendo ser usado para diversos outros fins, em especial para a obtenção de produtos químicos.^{7,58,74}

De maneira direta, o bio-óleo pode reagir com cal (CaO) para formar sais de cálcio. Foi a partir desta reação que a empresa *DynaMotive (Canadá)* produziu o *BioLime*[®], capaz de reduzir as emissões de SO_x de motores a combustão.⁷⁵ Outra forma de utilização direta é através do aquecimento do bio-óleo com materiais que contenham -NH₂, incorporando cerca de 10% do nitrogênio ao material orgânico, gerando um excelente fertilizante biodegradável que libera lentamente o nitrogênio no solo.⁷⁶ Adicionalmente, o bio-óleo bruto pode ser utilizado em substituição ao creosoto como conservante de madeira.⁷⁷

O emprego da fase aquosa do bio-óleo, obtida por simples adição de água ao bio-óleo bruto, também é uma aplicação bastante difundida. Esta fase aquosa é formada principalmente por aldeídos e fenóis que são excelentes agentes douradores e flavorizantes de carne, respectivamente.⁷⁸ Esta mesma fase pode também ser utilizada para a fabricação de agentes descongelantes ambientalmente amigáveis, usados em ruas e calçadas de países onde há acúmulo de neve.⁷⁹

Em consequência da grande quantidade de derivados fenólicos de lignina nos bio-óleos, há ainda a possibilidade de utilizá-los como substituintes nas resinas fenol-formaldeído convencionais. Diversos estudos vêm sendo feitos, demonstrando a possibilidade de substituição de até 50% dos fenóis, obtendo-se resinas com alta resistência. Além disso, estes compostos possuem menor toxicidade e menor custo quando comparados ao fenol de origem fóssil, fazendo com que muitas empresas como a *Louisiana Pacific*, *Weyerhaeuser*, *A. C. M. Wood Chemicals* tenham investido na produção destas resinas a partir de bio-óleo.^{6,70}

O composto chamado levoglucosano (1,6-anidro- β -D-glicopirranose) é digno de nota e está presente como um intermediário nos processos de pirólise. Este composto pode ser hidrolisado para formação de glicose para posterior produção bioetanol. Uma substituição interessante para o bioetanol produzido de cana-de-açúcar.⁸⁰

2.4. MELHORAMENTO (*UPGRADING*) DE BIO-ÓLEO

Considerando o grande potencial dos pirolisados de materiais lignocelulósicos como insumo para produtos químicos e combustíveis, alguns processos de melhoramento podem ser utilizados a fim de que este potencial possa ser explorado de maneira mais eficiente. O método empregado dependerá do objetivo final dado ao bio-óleo e poderão ser empregados métodos físicos, químicos e catalíticos.⁹

Alguns processos físicos podem ser levados a cabo para se obter produtos químicos, como, por exemplo, o levoglucosano (um dos intermediários majoritários dos processos de degradação térmica). Este pode ser obtido com rendimentos superiores a 20% se um pré-tratamento da biomassa por lavagem ácida for realizado. Neste processo, são retirados os metais alcalinos espontaneamente presentes na biomassa e que agem como catalisadores naturais.^{74,81} O bio-óleo pode ainda ser misturado ao diesel, de maneira que se forme uma emulsão que pode ser usada tanto em motores para transporte, quanto para geração de energia. A empresa CANMET desenvolveu um processo para gerar micro-emulsões, utilizando de 5 a 30% de bio-óleo em diesel.⁷³ Já a *Ensyn* desenvolveu um processo que usa

destilação e evaporação ou ambos para gerar uma “resina natural” composta de 30-80% de conteúdo fenólico sendo este um material altamente reativo, que pode ser usado em formulações de resina sem qualquer outro processo de fracionamento.⁸² No Brasil, há também relatos da produção do chamado piche vegetal a partir da destilação do bio-óleo obtido pela condensação dos vapores formados durante a pirólise lenta de *Eucalyptus sp.* para geração de carvão – processo utilizado pela indústria siderúrgica para geração de energia.⁸³ Este biopiche pode ser utilizado como precursor para a produção de diversos materiais como elastômeros, espumas, compósitos e tintas de poliuretano.⁸⁴⁻⁸⁶ Além disto, o piche vegetal foi estudado como precursor para a sintetização em larga escala de nanofios de zinco, mostrando ser uma fonte eficiente de carbono com altos rendimentos e pureza, sem que haja a necessidade de catalisador, reoxidação ou vácuo durante o seu processo de produção.⁸⁷

Os bio-óleos podem ter sua qualidade melhorada através da adição de catalisadores, durante a pirólise (pirólise catalítica) ou após a realização da pirólise, em processos como hidrotratamento, craqueamento catalítico à vapor, esterificação e gaseificação para Syngas. O principal objetivo do uso de catalisadores é obter um bio-óleo de qualidade superior e mais estável, através da remoção dos compostos oxigenados e aumento de hidrocarbonetos. Sendo assim, a pirólise catalítica é a técnica que se apresenta como a mais conveniente, pois transforma a biomassa diretamente em um produto mais próximo aos derivados fósseis.^{74,88} Neste processo, os vapores formados durante a pirólise entrarão em contato com a superfície do catalisador antes de serem condensados. Desta forma, as moléculas orgânicas da biomassa serão clivadas em moléculas ainda menores e o oxigênio será removido na forma de H₂O, CO e CO₂. Com isto, haverá um aumento no valor do pH e do poder calorífico do bio-óleo formado, assim como diminuirão a densidade e a viscosidade do mesmo. É interessante considerar que o ideal é que o oxigênio removido seja liberado na forma CO e CO₂, pois a formação de água durante este processo resulta em alguns problemas, sendo que os principais já foram mencionados anteriormente.^{89,90}

Existem diversos tipos de catalisadores, porém os mais utilizados atualmente são as zeolitas, em especial a ZSM-5 (do inglês, *Zeolite Socony Mobil*), onde o numeral “5” indica o tamanho do poro em ângström (Å). O grande interesse pelas zeólitas se deve em especial a sua grande porosidade, sendo sua estrutura formada por cavidades regulares e uniformes com medidas semelhantes aos diâmetros cinéticos, ou seja, aos diâmetros de reação de grande número de compostos. A escolha adequada do tamanho do poro pode determinar quais compostos reativos poderão se difundir em sua estrutura, podendo-se direcionar o processo para a geração de um dado grupo de produtos ou ainda evitar a formação de compostos

indesejáveis. Além disto, possuem estabilidade térmica e também estabilidade na presença de ácidos.^{91,92}

2.5. TÉCNICAS CROMATOGÁFICAS DE ANÁLISE: CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS QUADRUPOLAR E CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR TEMPO DE VOO

Tendo em vista a grande variedade de biomassas passíveis de emprego no processo de pirólise, bem como à vista da alta complexidade dos bio-óleos no que tange ao grande número de componentes e diversidade de classes químicas, coloca-se um desafio analítico para caracterização dos diferentes líquidos pirolíticos, bem como para sua diferenciação.³⁵ Outra preocupação associada ao interesse crescente na produção do líquido pirolítico é a possível formação de compostos tóxicos durante o desenrolar deste processo, em especial quando resíduos industriais são utilizados.⁹³ Estas são algumas razões que impulsionam o estudo detalhado dos bio-óleos provenientes de biomassas.

A cromatografia gasosa acoplada a detector de espectrometria de massas quadrupolar (GC/qMS, do inglês *gas chromatography - quadrupole mass spectrometry*) vem sendo amplamente utilizada para caracterização destes bio-óleos por ser uma técnica robusta para análise de misturas relativamente complexas. Esta técnica consiste na separação dos analitos pela interação destes com uma fase estacionária. Após serem vaporizados ou dessorvidos no injetor, os analitos serão eluídos por uma coluna capilar com a ajuda de um gás inerte de arraste (H₂, He ou N₂), sendo separados por processos de partição, adsorção, entre outros, a depender da fase estacionária presente na coluna. Em seguida, estes compostos previamente separados serão levados ao detector quadrupolar de massas onde são ionizados pelo impacto com elétrons de um feixe ionizante de alta energia (70 eV), gerados por um filamento aquecido. Estes íons serão direcionados para o analisador (quadrupolo), cuja função é separá-los de acordo com sua relação massa/carga, dando origem ao espectro de massas. Para a identificação destes compostos faz-se a comparação destes espectros obtidos experimentalmente, com espectros apresentados por bibliotecas comerciais baseadas em padrões.⁹⁴

A GC/qMS é uma ferramenta importante quando se pensa em compostos majoritários ou classe de compostos, dando uma visão geral sobre as características do bio-óleo estudado, apontando desta forma para sua provável destinação.¹⁴ Porém, para atingir-se uma

caracterização completa, bem como para verificar a presença de compostos nocivos, outra técnica cromatográfica pode ser utilizada: a cromatografia bidimensional abrangente (GC×GC – do inglês *comprehensive two-dimensional gas chromatography*).

A GC×GC utiliza-se do acoplamento em série de duas colunas cromatográficas com fases estacionárias que apresentam mecanismos de separação distintos. A primeira coluna ou, como é chamada coluna da primeira dimensão (¹D) possui dimensões convencionais e a segunda coluna ou coluna da segunda dimensão (²D) é mais curta. Entre elas fica o modulador, que é o ponto chave desta técnica cromatográfica. Sua função é a de coletar frações do eluato vindo pra ¹D, reconcentrá-los e reinjetá-los na ²D. Esta técnica foi descrita pela primeira vez em 1991, pelo professor John Phillips e colaboradores e o termo abrangente está relacionado com o fato de todo eluente da ¹D, ou parte significativa do mesmo, é eluído na ²D.^{95,96}

Na GC×GC a amostra é vaporizada ou dessorvida no injetor, sendo carregada pelo gás de arraste, assim como ocorre na cromatografia gasosa monodimensional (¹D-GC), passando pela separação na ¹D e posteriormente pelo modulador por um período pré-determinado, sendo reinjetada na ²D, onde só então passará ao detector. No caso dos moduladores de quatro jatos, a concentração e reinjeção feita pelo modulador se dá pela incidência de dois jatos frios, alternados a dois jatos quentes. Quando o 1º jato frio incide na coluna cromatográfica, que fica na região do modulador, a banda cromatográfica sofrerá uma compressão por criogenia, ou seja, a velocidade de eluição dos analitos diminuirá devido à baixa temperatura e assim sendo, haverá concentração da banda cromatográfica. Em um segundo momento, esse jato cessa (jato quente) e a banda é liberada. Novamente haverá a compressão da amostra devido a incidência do 2º jato frio, seguido da liberação da banda cromatográfica para a segunda coluna como um pulso curto. A duração entre o primeiro jato frio e o último jato quente é chamado de período de modulação (P_M) e é também o tempo necessário para que o analito percorra toda a ²D e chegue ao detector.¹⁶

A detecção por espectrometria de massas por tempo de voo (TOFMS, do inglês *time-of-flight mass spectrometry*) é o sistema mais utilizado para amostras de bio-óleo e apresenta a vantagem de produzir espectros onde todos dos íons são coletados ao mesmo tempo, garantindo que todas as razões de massas dos íons sejam constantes ao longo do pico cromatográfico. Isto pode propiciar um processo de deconvolução espectral bem sucedido, onde um espectro de massas de qualidade é obtido, mesmo quando a separação cromatográfica não é eficiente.¹⁶

2.5.1. Índice de Retenção

Em cromatografia gasosa, a identificação dos compostos é normalmente feita através de comparações dos tempos de retenção dos analitos com o tempo de retenção de padrões dos compostos de interesse em duas colunas, uma polar e outra apolar. A espectrometria de massas aliada à cromatografia gasosa é uma ferramenta importante, pois, permite comparar os espectros de massas de uma biblioteca comercial com aqueles obtidos experimentalmente, porém, este processo de identificação pode gerar incerteza na identificação, especialmente se os espectros obtidos para compostos diferentes (ex. isômeros) forem muito semelhantes. A determinação de índices de retenção, feita através da análise de solução que contém séries homólogas (alcanos, ésteres metílicos de ácidos graxos, álcoois, entre outras) como padrão interno ou externo, é extremamente útil na identificação de compostos desconhecidos.⁹⁷

Existem diversas maneiras de cálculo do índice de retenção de um composto, porém quando a análise cromatográfica é realizada com programação linear de temperatura o LTPRI (do inglês, *Linear Temperature Programmed Retention Index*) é utilizado, fazendo-se o cálculo de acordo com a equação van den Dool e Kratz⁹⁸:

$$LTPRI = \left(\frac{(t_{Rx} - t_{Rn})}{(t_{R(n+1)} - t_{Rn})} \times 100 \right) + (100n)$$

Onde: t_{Rx} é o tempo de retenção do analito; t_{Rn} é o tempo de retenção do alcano linear que é menos retido pela fase estacionária do que o analito; $t_{R(n+1)}$ é o tempo de retenção do alcano linear que é mais retido pela fase estacionária do que o analito e n é o número de carbonos do alcano linear que é menos retido.

EXPERIMENTAL

3. EXPERIMENTAL

Os bio-óleos obtidos a partir de pirólises dos resíduos de *Eucalyptus sp.* e *Picea abies* em reator de leito fixo (FB) e leito fluidizado borbulhante (BFB), foram produzidos neste trabalho. Os bio-óleos resultantes da pirólise em leito fluidizado borbulhante do resíduo de *Picea abies* (com e sem o emprego de catalisador) foram obtidos por Paasikallio⁹¹, sendo estes cedidos para as análises cromatográficas mono e bidimensionais para posteriores comparações. A **Figura 6** apresenta um resumo dos procedimentos estudados nesta dissertação.

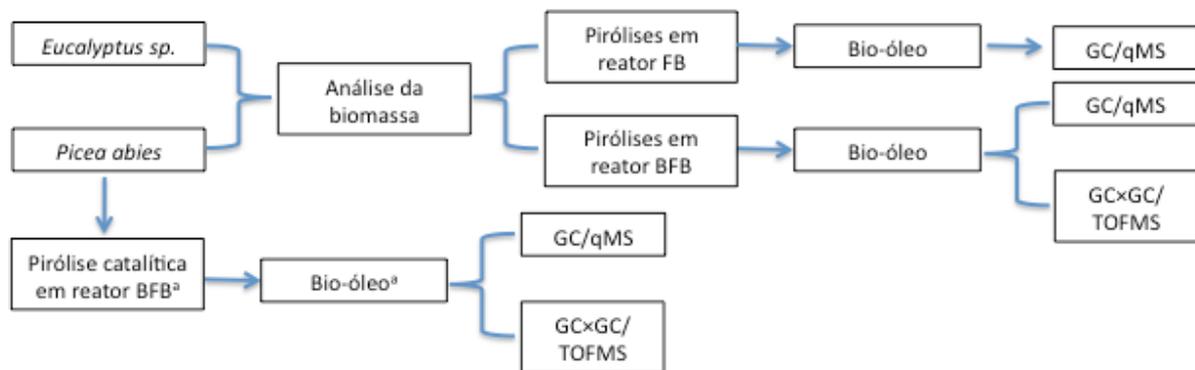


Figura 6: Resumo dos procedimentos e análises em estudo nesta dissertação. ^aDados obtidos da referência⁹¹.

3.1. MATERIAIS E REAGENTES

Os solventes empregados durante os procedimentos (diclorometano, acetona, metanol e hexano) foram de grau analítico Merck (Darmstadt, Alemanha) ou equivalente. O sulfato de sódio anidro foi adquirido da Quimex (São Paulo, Brasil) e previamente ativado em um forno (Modelo 315 SE, Fanem, São Paulo, Brasil) a 200 °C por 12 h. Os gases, hélio e nitrogênio, utilizados para as análises cromatográficas apresentavam pureza superior a 99,999% e foram adquiridos da Linde Gases (Canoas, RS). As colunas capilares empregadas foram as da empresa Agilent Technologies J&W Scientific (Palo Alto, CA, EUA). Os padrões de alcanos lineares desde o nonano (C9) até o tetracosano (C24), com grau de pureza acima de 98%, foram adquiridos da Aldrich (Milwaukee, WI, EUA). A zeólita ZSM-5, usada na pirólise catalítica, foi obtida da Zeolyst international (Conshohocken, EUA), na forma extrusada e

apresentava razão Si/Al de 140, tendo sido calcinada por 5 h a 500°C, em mufla, antes de seu uso. O diâmetro médio das partículas deste catalisador é de 1,6 mm.

3.2. MATÉRIA PRIMA

As biomassas empregadas foram: serragem de *Eucalyptus sp.*(eucalipto) fornecida pela indústria Celulose Riograndense do grupo CMPC, situada em Guaíba no Rio Grande do Sul e serragem de *Picea abies* (abeto da Noruega, abeto do norte ou espruce europeu) fornecida pelo Centro de Pesquisa Técnica da Finlândia VTT, situado em Helsinque.

Os experimentos de pirólise e as análises das biomassas e dos bio-óleos foram desenvolvidos, parte no Laboratório de Química Analítica, Ambiental e Oleoquímica (LAAO) do Instituto de Química (IQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e parte nos laboratórios do Centro de Pesquisa Técnica da Finlândia VTT, conforme indicado na **Figura 6**. As análises cromatográficas mono e bidimensional abrangente foram realizadas no LAAO.

3.3. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

As biomassas foram previamente moídas e peneiradas a fim de se obter uma granulometria entre 0,40 e 0,92 mm, as quais foram utilizadas para todos os procedimentos descritos nesta dissertação. Em seguida, foram secas em estufa a 110°C para a eliminação da umidade, até obtenção de massa constante, sendo depois mantidas em dessecador.⁹⁹ Nos laboratórios do VTT, as mesmas foram caracterizadas quanto às seguintes propriedades: teor de umidade, composição elementar (CHN), teor de enxofre, conteúdo de voláteis e cinzas, poder calorífico. O teor de oxigênio é calculado por diferença, a partir da composição elementar (CHN) apresentada para os mesmos. A **Tabela 3** apresenta os métodos padronizados utilizados, os equipamentos e precisão dos métodos.

Tabela 3: Métodos utilizados para a caracterização das biomassas^{1,91}

Propriedade	Especificação	Equipamento	Precisão
Umidade	DIN 51718	Forno secante Heraeus Function Line	± 0,14 m/m%
Composição elementar (CHN)	ASTM D 5373	Elemental Vario MAX CHN	C ± 0,32 m/m% H ±0,08 m/m% N ±0,055 m/m%
Teor de enxofre	ASTM D 4239	LECO SC-432	-
Voláteis	DIN 51720	LECO TGA - 601	-
Cinzas	CEN 335	LECO TGA - 601	±0,20 m/m%
Carbono residual	ASTM D 4530	Alcor Micro Carbon Residue Tester	±0,05 m/m%
Poder calorífico	DIN 51900	IKA Werke C 5000 Control	±0,12 MJ.kg ⁻¹

O poder calorífico é o calor produzido quando um combustível é levado a combustão completa. Em se tratando de combustíveis, consideram-se dois valores de poder calorífico: poder calorífico superior (do inglês, *high heating value*, HHV) e poder calorífico inferior (do inglês, *low heating value*), onde a diferença entre eles é igual ao calor de vaporização da água formada por condensação do combustível.

A análise termogravimétrica foi realizada em atmosfera de nitrogênio ultra-puro (99,999%, Linde Gases) no equipamento modelo SDT Q600, produzido pela TA Instruments (New Castle, DE, EUA). O aquecimento começou em 25°C com rampa de 10°C min⁻¹ até 1000°C.

3.4. EQUIPAMENTOS PARA AS PIRÓLISES

3.4.1. Pirólise em Leito Fixo

As pirólises foram conduzidas em um forno de leito fixo (do inglês, *Fixed Bed*, FB) em um reator de quartzo, construídos no Instituto de Física da UFRGS, conforme já descrito

em outros trabalhos deste grupo de pesquisa.^{35,93,100} A **Figura 7** representa um esquema completo desse forno, que está acoplado ao reator de quartzo e ao controlador e medidor de temperatura.

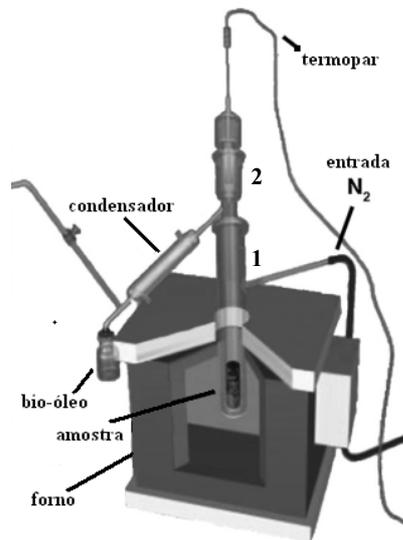


Figura 7: Pirolisador de bancada utilizado no LAAO para os experimentos de pirólise intermediária em leito fixo. (Adaptado da referência³⁵)

O forno tubular possui diâmetro de 4 cm, comprimento de 20 cm e controlador de temperatura do tipo N-480 Novus, com termopar tipo-K. Um tubo de quartzo (1, **Figura 7**) está instalado dentro do forno e o reator de quartzo (2, **Figura 7**) contendo a biomassa é acoplado no mesmo para obtenção dos produtos desejados. O sistema comporta um medidor de fluxo de nitrogênio gasoso, um termopar para medição da temperatura interna da amostra, um condensador para a coleta do produto líquido (bio-óleo), um coletor de gases (opcional) e uma saída de gás.

A biomassa é inserida no reator com o auxílio de um funil, de maneira que sua altura não ultrapasse a altura máxima do forno e em seguida, o reator é acomodado em um segundo tubo de quartzo dentro do forno de pirólise. O reator possui pequenos orifícios em sua base por onde o nitrogênio aquecido entra em contato com a biomassa e carrega os gases para o condensador resfriado por água com temperatura inferior a 10°C. Após a acomodação da biomassa, as conexões do condensador e das mangueiras de saída de gás e entrada de nitrogênio no sistema, o forno é ligado e a temperatura começa a subir, partindo-se da temperatura ambiente até a temperatura final de pirólise a uma taxa constante de aquecimento. No momento em que os gases começam a ser produzidos, estes são carregados

pelo gás inerte para fora do reator onde são condensados e coletados em um frasco apropriado. Ao final da pirólise, este frasco é pesado para a determinação do rendimento do produto líquido.

Posteriormente à otimização do processo de pirólise em leito fixo, a melhor condição foi utilizada em triplicata para ambas as biomassas (eucalipto e abeto da Noruega).

3.4.2. Pirólise em Leito Fluidizado

O sistema de pirólise rápida em escala de bancada com capacidade de 1 kg.h^{-1} foi construído em torno de um reator de leito fluidizado borbulhante (do inglês *Bubbling Fluidized Bed*, BFB), que é aquecido com serpentinas de aquecimento elétrico, conforme descrito por Paasikallio⁹¹. A **Figura 8** mostra um esquema simplificado do mesmo.

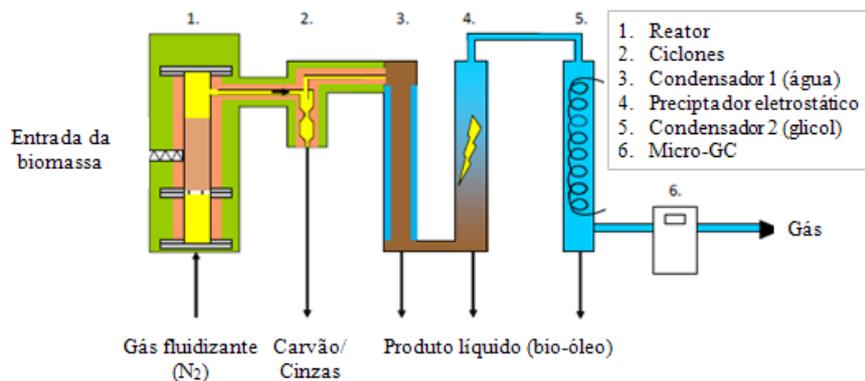


Figura 8: Pirólizador de bancada com capacidade de 1 kg.h^{-1} utilizado no VTT para os experimentos de pirólise rápida em leito fluidizado. (Adaptado da referência⁹¹)

O reator foi construído com aço inoxidável e a sua altura e diâmetro interno são 57 cm e 5,2 cm, respectivamente. O gás de fluidização pré-aquecido é introduzido no reator contendo alumina (óxido de alumínio, Al_2O_3), através de uma placa de distribuição de gás que está localizada na parte inferior do reator. A alumina serve como material fluidizante e auxilia na troca rápida de calor entre a biomassa e o reator, devido ao aumento da superfície de contato. A mesma é substituída pelo catalisador durante a pirólise catalítica. A biomassa é introduzida no reator por um funil utilizando-se um sistema de alimentação de parafuso duplo resfriado por água. O gás de fluidização arrasta os vapores de pirólise para fora do reator e através de dois ciclones, o resíduo sólido é separado dos vapores provenientes da pirólise e

recolhido na parte inferior dos ciclones em recipientes de aço cilíndricos. Após os ciclones, os vapores de pirólise entram no sistema de recuperação de líquido. Na primeira etapa de recuperação, um trocador de calor (condensador 1 na **Figura 8**), esfria os vapores através de uma serpentina com água à temperatura ambiente. O óleo de pirólise condensado é recolhido na parte inferior do permutador de calor em um recipiente separado, que pode ser esvaziado através de uma válvula, localizada no fundo do mesmo.

No primeiro condensador, praticamente toda água presente no produto líquido da pirólise (bio-óleo bruto) é condensada juntamente com parte do bio-óleo. Em seguida, os vapores de pirólise restantes são levados a um precipitador eletrostático (do inglês, *Electrostatic Precipitator*, ESP), onde os vapores são arrefecidos até à temperatura ambiente (20°C). As partículas de bio-óleo são então separadas dos gases através de uma diferença de potencial elétrico (15 kV) entre os dois eletrodos do ESP e condensam nas paredes metálicas do mesmo. O precipitador eletrostático é seguido por um pequeno permutador de calor que utiliza etileno glicol como líquido circulante e grânulos de vidro para aumentar a eficiência do resfriamento devido ao aumento da superfície de contato (condensador 2 na **Figura 8**). Os produtos líquidos remanescentes são recolhidos num balão de vidro de 250 mL. Para analisar continuamente os gases não condensáveis, um micro-cromatógrafo gasoso (Micro-GC) Varian CP-4900 foi acoplado em linha, logo após o último condensador. O equipamento Micro-GC estava equipado com quatro colunas cromatográficas: MS-5 (5% de grupos fenila, 95% dimetilpolisiloxano), PPU (propil-piridinil-ureia), Al₂O₃ (alumina) e COUCOUC. Os compostos eram detectados por um detector de condutividade térmica (do inglês, *Thermal Conductivity Detector*, TCD). Os gases inertes usados foram argônio para as colunas MS-5 e Al₂O₃ e hélio para as demais colunas.

Cada experimento de pirólise rápida em BFB foi realizado num período de três dias. No primeiro dia, ocorre a montagem do sistema fazendo-se as pesagens dos coletores e da biomassa para posterior cálculo de rendimento. No segundo dia ocorre a pirólise propriamente dita, sendo cronometrada a duração do experimento (normalmente 2 – 3 h). Ao término do experimento, o sistema é desligado e a coleta dos produtos se dá apenas no dia seguinte. Por este motivo e também devido a grande quantidade de biomassa requerida (~1 kg de biomassa por hora de experimento) todos os experimentos em BFB foram realizados uma única vez.

3.4.3. Pirólise Rápida Catalítica em Leito Fluidizado

As pirólises catalíticas foram realizadas no reator de leito fluidizado borbulhante descrito na seção anterior. Os bio-óleos obtidos a partir do resíduo de *Picea abies* destas pirólises foram obtidos por Paasikallio⁹¹ em seu trabalho de dissertação de Mestrado e foram cedidos para este trabalho para fins de comparação da composição dos mesmos em diferentes condições de processo e também com o bio-óleo de eucalipto, através de cromatografia gasosa.

A zeólita ZSM 5 utilizada nos processos de pirólise rápida catalítica (CP, do inglês *catalytic pyrolysis*) passou por um processo de moagem em um moedor IKA Werke MF 10 (Staufen, Alemanha) para que seu diâmetro ficasse restrito à faixa de 1,0 a 2,0 mm. Anteriormente ao seu uso as mesmas foram calcinadas para a obtenção de sua forma protonada.

Para os experimentos, a zeólita foi utilizada em três velocidades espaciais horárias em peso (WHSV, do inglês *weight hourly space velocity*) distintas: alta ($4,3 \text{ h}^{-1}$), média ($3,1 \text{ h}^{-1}$) e baixa velocidade ($2,3 \text{ h}^{-1}$), sendo os bio-óleos obtidos denominados CP #1, CP #2 e CP #3, respectivamente. A velocidade espacial horária em peso é definida como a taxa horária de alimentação da biomassa dividida pela massa de catalisador no reator e sua unidade é h^{-1} .⁹⁰ No caso das amostras estudadas, portanto, a baixa velocidade espacial horária em peso (CP # 3) corresponde ao maior montante de catalisador.

3.5. PRE-TRATAMENTO E ANÁLISE DOS BIO-ÓLEOS

Os produtos líquidos obtidos da pirólise em leito fixo a partir do resíduo de eucalipto e abeto da Noruega passaram por um processo de extração em funil de separação, utilizando-se quatro alíquotas de um (1) mL, totalizando quatro mililitros de diclorometano. A fase aquosa foi descartada e a fase orgânica – bio-óleo – seguiu para análise cromatográfica. Para garantir a ausência completa de água nas amostras de bio-óleo, a fase orgânica foi eluída em micro-colunas (pipeta Pasteur) empacotadas com sulfato de sódio anidro (ativado previamente em forno a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h) e só então, o solvente contido na amostra foi evaporado à temperatura ambiente até peso constante. Em seguida, as amostras foram solubilizadas novamente em diclorometano, tendo sido preparadas soluções na concentração de conhecida para posterior análise por GC/qMS e GC×GC/TOFMS.

Os bio-óleos obtidos por pirólise em leite fluidizado (originários do precipitador eletrostático) foram solubilizados em diclorometano e igualmente eluídos em micro-colunas empacotadas com sulfato de sódio anidro. Após evaporação do solvente, as amostras foram novamente solubilizadas em diclorometano, tendo sido preparadas soluções deste material na concentração de conhecida para posterior análise por GC/qMS e GC×GC/TOFMS. Estes bio-óleos foram também analisados quanto ao teor de umidade através do método de titulação Karl Fisher utilizando-se um titulador Metrohn 795 KFT (Metrohn, Herisau, Suíça). O mesmo material passou pelas análises anteriormente descritas no ítem 3.3.

A medida do carbono residual que permanece após a vaporização completa dos voláteis do bio-óleo também foi realizada através da análise MCR (do inglês, *Micro Carbon Residue*) utilizando-se equipamento Alcor Micro Carbon Residue Tester (PAC, Lauda-Königshofen, Alemanha).

3.6. ANÁLISE DOS BIO-ÓLEOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS QUADRUPOLAR

As análises por cromatografia gasosa acoplada a detector de espectrometria de massas quadrupolar (GC/qMS) foram realizadas em um equipamento Shimadzu modelo QP-2010 Plus (Quioto, Japão). Para tal, um (1) μL da solução de bio-óleo foi introduzido no pósito de injeção, com divisão de fluxo (*split*) de 1:10, utilizando-se hélio como gás de arraste (99.999% purity, Linde Gases, Canoas, RS). Os dados foram adquiridos no modo varredura na faixa de m/z de 50 a 550 daltons e o corte de solventes foi de 7 min. O detector foi operado no modo impacto eletrônico e a energia do feixe de elétrons foi de 70 eV.

As amostras foram analisadas com uma solução de concentração de 2000 mg.L^{-1} em uma coluna apolar OV-5 (fase estacionária composta por 95% de metil polisiloxano e 5% de grupos fenila, de 60 m x 0,25 mm x 0,1 μm) e, em seguida, em uma coluna polar DB-Wax (fase estacionária de polietileno glicol, de 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm). A programação de temperatura do forno foi semelhante para ambas as colunas: iniciou em 60°C, onde permaneceu por 0,20 min e atingiu a temperatura final de análise a uma taxa de aquecimento de 3°C/min. A temperatura final foi mantida em 300°C por 10 min no caso da coluna OV-5 e de 230°C por 20 min para a coluna Wax. O detector e a fonte de íons ficaram a uma temperatura de 230°C, quando se empregou a coluna Wax e o injetor foi mantido a 250°C. As temperaturas do detector, fonte de íons e injetor foram de 280°C, 250°C e 260°C,

respectivamente, quando se utilizou a coluna OV-5. Cada bio-óleo foi analisado em duplicata para ambas as colunas.

A identificação tentativa dos compostos foi realizada através da comparação dos espectros de massas obtidos experimentalmente para os componentes das amostras de bio-óleo com os espectros de massas da biblioteca NISTMS *library* e Wiley, 6ª edição, bem como através de comparação dos índices de retenção com programação linear de temperatura (do inglês, *linear temperature programmed retention index*, *LTPRI*), obtidos experimentalmente, com aqueles reportados na literatura. O cálculo de índices de retenção foi feito de acordo com a equação descrita no item 2.5.1, tendo sido obtidos dados de ambas as colunas cromatográficas, polar e apolar. O padrão de alcanos lineares foi injetado em triplicata para ambas as colunas cromatográficas.

O critério empregado para detecção de um pico cromatográfico foi relação sinal ruído superior a três (3) e similaridade mínima entre os espectros de massas dos componentes dos bio-óleos e aqueles da biblioteca NIST de 70%. Para a identificação tentativa, admitiu-se uma diferença máxima entre os LTPRI experimentais e aqueles reportados na literatura de 5 e 10, para as colunas apolar e polar, respectivamente. Os desvios nos dados dos índices de retenção são aceitáveis uma vez que estão relacionados à heterogeneidade entre as colunas produzidas por diferentes fabricantes, a uma possível interação diferenciada (ou anômala) entre o analito e a fase estacionária, ao desgaste da fase estacionária devido ao uso da coluna cromatográfica, a diferenças no fluxo do gás de arraste, na espessura da fase estacionária ou na rampa de programação de temperatura.¹⁰¹ Nos casos em que o índice de retenção não foi encontrado na literatura científica, admitiu-se a identificação tentativa do componente ou da classe química a qual pertence, sendo isto explicitado nas tabelas de dados obtidos. A análise semi-quantitativa dos compostos foi realizada através de uma abordagem simplificada (método de normalização interna) devido ao grande número de compostos do bio-óleo, bem como à diversidade dos compostos presentes, considerando que o único propósito da quantificação foi uma comparação entre a percentagem de compostos entre as amostras, nas mesmas condições de análise. Nesta abordagem simplificada, os fatores resposta de todos os componentes do bio-óleo foram considerados semelhantes, embora pertençam a classes químicas diferentes. Essa avaliação foi feita no modo de operação de varredura (do inglês *scan*), onde foi medida a corrente iônica total (TIC, do inglês *total ion current*) e a percentagem de cada composto em cada amostra foi calculada, assumindo-se que o somatório

das áreas cromatográficas de todos os componentes detectados fosse cem por cento para cada análise feita.

3.7. ANÁLISE DOS BIO-ÓLEOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE COM DETECÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR TEMPO DE VOO

A cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detecção por espectrometria de massas por tempo de voo (GC×GC/TOFMS) foi empregada para obter-se uma análise mais detalhada dos componentes contidos nos bio-óleos que se mostraram mais promissores, em termos de aplicações futuras, a partir dos dados das análises realizadas por GC/qMS.

O detector utilizado foi um Leco Pegasus IV (St. Joseph, EUA), com um cromatógrafo modelo Agilent 6890N (Agilent Technologies, Palo Alto, EUA). A escolha das colunas para separação cromatográfica foi feita tendo por base outros trabalhos deste grupo de pesquisa, sendo o conjunto de colunas constituído de uma coluna DB-5 (fase estacionária que contém 95% de dimetil-polisiloxano e 5% de grupos fenila de 60 m x 0,25 mm x 0,1 µm) na primeira dimensão e uma DB-17 (fase estacionária que contém 50% de metil-polisiloxano e 50% de grupos fenila de 2,15 m x 0,18 mm x 0,18 µm) na segunda dimensão; esta última localizada dentro do forno secundário.³⁵ O modulador empregado foi um modulador criogênico de quatro jatos e dois estágios, refrigerado com vapor de nitrogênio resfriado com nitrogênio líquido (pureza analítica de 99,999%, Linde Gases, Canoas, Brasil). O período de modulação (P_M) foi de 10 s, sendo a duração do jato quente de 2 s e do jato frio (20%), de 3 s (30%). O gás de arraste usado foi o hélio (pureza analítica 99,999%, Linde Gases) a uma vazão de 1,2 mL.min⁻¹ e a injeção de 1 µL de bio-óleo foi feita sem divisão de fluxo (modo *splitless*). As amostras foram analisadas em duplicata com uma solução de concentração de 5000 mg.L⁻¹.

A programação de temperatura do forno primário foi: temperatura inicial de 60°C mantida por 3 minutos, seguidos de uma taxa de 3°C.min⁻¹ até 240°C permanecendo nesta temperatura por 10 minutos. O forno secundário foi submetido à mesma programação de temperatura, mas suas temperaturas estiveram sempre a 10°C acima da temperatura do forno primário. Injetor e detector ficaram a uma temperatura de 260°C, mas a interface foi mantida a 250°C. Cada bio-óleo foi analisado em duplicata.

Condições cromatográficas semelhantes às empregadas nas análises feitas por GC×GC/TOFMS foram realizadas também em 1D-GC/qMS para fins de comparação dos resultados obtidos nestas duas técnicas para as amostras escolhidas como as mais interessantes deste trabalho, entretanto, devido a problemas técnicos nas análises de 1D-GC/qMS não foi possível efetivar-se esta comparação. Sendo assim, as análises dos bio-óleos realizadas através de 1D-GC/qMS foram empregadas para a visualização dos componentes majoritários dos mesmos e as análises de alguns bio-óleos por GC×GC/TOFMS foram utilizadas para que se fizesse uma investigação mais profunda da composição dos bio-óleos considerados mais promissores em termos de futuras aplicações ou de maior complexidade analítica.

3.7.1. Aquisição e Processamento de Dados

O controle dos instrumentos, aquisição e processamento de dados foram realizados com o auxílio do software ChromaToF (versão 3.32, LECO, St. Joseph, EUA). Os critérios empregados para detecção e identificação tentativa dos compostos foram semelhantes aos descritos no item 3.6, sendo a similaridade espectral mínima de 70% e razão sinal/ruído mínima de dez. Os picos cromatográficos correspondentes à sangria da coluna, solvente e aqueles que apresentaram similaridade inferior a 70% foram excluídos do somatório total da área cromatográfica. Os LTPRI foram calculados considerando-se os tempos de retenção dos componentes na primeira dimensão, de acordo com trabalho anterior deste grupo de pesquisa, sendo o padrão de alcanos lineares injectados em triplicata.¹⁰² A posição dos picos cromatográficos no espaço de separação também foi levada em consideração como subsídio adicional para a identificação tentativa dos compostos. Para efeitos de classificação dos compostos por grupos químicos, os tempos de retenção e os LTPRI calculados foram transferidos para uma planilha Microsoft Excel (versão 2010) e, após uma avaliação de todas as variáveis foram classificados de acordo com suas classes e subclasses, conforme procedimento descrito na literatura científica.³⁵ Diagramas de ápices foram gerados como gráficos de dispersão de acordo com as diferentes classes químicas dos componentes presentes nos bio-óleos com o objetivo de melhor visualizar a distribuição cromatográfica ordenada dos diferentes grupos distribuídos ao longo do espaço bidimensional.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A caracterização dos resíduos de madeira gerados pela indústria de celulose do Brasil e da Finlândia, provenientes da família das *angiospermas* (*Eucalyptus sp*) e das *gimnospermas* (*Picea abies*), respectivamente, é abordada nesta sessão, bem como a caracterização dos bio-óleos destas biomassas, produzidos em reatores de leito fixo e leito fluidizado. Os bio-óleos óleos foram analisados por cromatografia mono e bidimensional, utilizando-se detectores de espectrometria de massas (GC/qMS e GC×GC/TOFMS).

4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS

Dados sobre a composição elementar e algumas propriedades dos materiais lignocelulósicos em estudo são apresentados na **Tabela 4**. Os dados desta tabela foram obtidos através dos métodos padronizados e equipamentos descritos no item 3.3.

Tabela 4: Composição elementar e propriedades do *Eucalyptus sp.* e *Picea abies*.

Parâmetro	<i>Eucalyptus sp.</i>	<i>Picea abies</i> ^b	Variabilidade
Teor de umidade ^a (m/m%)	4,5	6,3	± 0,14
Carbono (m/m%)	50,2	50,6	± 0,32
Hidrogênio (m/m%)	5,8	6,1	±0,08
Nitrogênio (m/m%)	< 0,1	< 0,1	±0,055
Oxigênio (m/m%)	39,2	36,9	± 0,32
Enxofre (m/m%)	< 0,01	0,01	-
Voláteis (m/m%)	83,3	83,6	-
Cinzas (m/m%)	0,3	0,1	±0,20
Poder calorífico superior (MJ.kg ⁻¹)	19,9	20,1	± 0,12
Poder calorífico inferior (MJ.kg ⁻¹)	18,6	18,8	± 0,12

^a Teor de umidade após secagem ^b Dados obtidos da referência ⁹¹

As madeiras de folhosas (*angiospermas*) e de coníferas (*gimnospermas*) apresentam diferenças estruturais que ao passarem por processos de degradação térmica, darão origem a compostos diversificados. Essa questão foi revisada nos itens 2.1 e 2.2 dessa dissertação, mostrando que há variação tanto na proporção entre os componentes principais (celulose,

hemicelulose e lignina), quanto nos monômeros que compõem estes biopolímeros. Portanto, conforme esperado, algumas variações sutis na composição elementar dessas biomassas foram observadas. Dentre elas, pode-se destacar a proporção levemente superior de oxigênio e inferior de carbono e hidrogênio obtida para o *Eucalyptus sp.* (*angiosperma*) em comparação com o *Picea abies* (*gimnosperma*). O fato das madeiras de *angiospermas* apresentarem proporções levemente inferiores de lignina e maiores de hemicelulose pode ser uma explicação para o aumento da proporção de oxigênio nestas madeiras. A diminuição do teor de lignina causa a diminuição tanto do teor de oxigênio, quanto de carbono e hidrogênio, porém a queda é muito mais acentuada para os dois últimos elementos. Desta forma, ocorre um aumento da razão molar O/C nessas biomassas, o que pode acarretar também na diminuição do poder calorífico.^{1,3,13,21,25} No caso das biomassas analisadas, esse aumento da razão molar de O/C não é tão significativa, por isso, os valores de poder calorífico são aproximadamente os mesmos.

Os teores de cinzas encontrados para o eucalipto e o abeto da Noruega apresentam-se dentro dos valores esperados, isto é, de até 3% (m/m) para evitar que o bio-óleo obtido a partir destas biomassas sofra separação de fases durante a armazenagem devido a reações entre seus componentes. As cinzas agem como catalisadores naturais durante os processos de pirólise e a presença em grandes quantidades deste material faz com que haja um maior número de quebras dos biopolímeros, durante o processo pirolítico, aumentando a formação de gases e água.⁷

Considerando a maior complexidade da madeira de *Eucalyptus sp.*, em termos de tipo de lignina presente nestas (lignina GS) em comparação à lignina presente nas gimnospermas, a análise termogravimétrica foi realizada para este resíduo de forma a avaliar a faixa de temperatura ideal para o planejamento experimental realizado para o processo de pirólise em leito fixo (**Figura 9**).

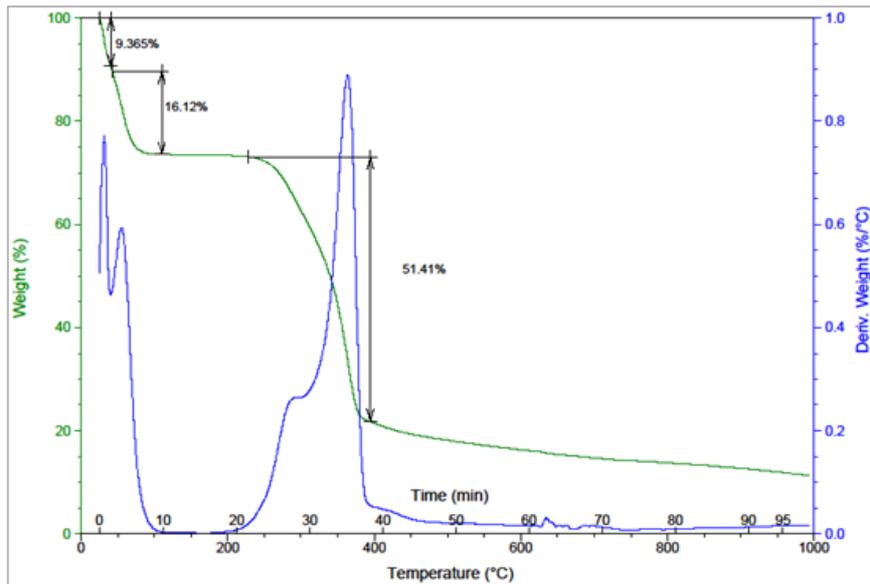


Figura 9: Termograma apresentado para o resíduo de *Eucalyptus sp.*

De acordo com o termograma apresentado pode-se observar três importantes etapas de perda de massa: a primeira até 85 °C corresponde à evaporação da água; a segunda, que compreende a faixa entre 250 °C a 400 °C está relacionada à transformações da celulose, hemicelulose e lignina, sendo esta etapa a responsável pela maior perda em massa (51,41%). Acima de 400°C algumas perdas menos significativas ocorrem, não sendo possível definir sua origem. De acordo com *Raveendran et al.*¹⁰³, a celulose se decompõe dentro de uma estreita faixa de temperatura, entre 300 e 430 °C, a lignina num intervalo mais amplo, 250 a 550 °C, e a hemicelulose é termicamente mais instável e inicia sua decomposição em temperaturas mais baixas.

4.2. OTIMIZAÇÃO PARA O PROCESSO DE PIRÓLISE EM LEITO FIXO

De forma a avaliar a melhor condição de pirólise considerando-se o rendimento do produto líquido (bio-óleo bruto) uma otimização foi realizada para o processo utilizando-se o *Eucalyptus sp.* como biomassa, variando-se a massa da mesma e a temperatura final de pirólise e mantendo-se constantes a vazão de nitrogênio (1 mL.min⁻¹) e a taxa de aquecimento (100°C.min⁻¹). A vazão de nitrogênio foi escolhida, tendo-se por base experimentos preliminares, os quais mostraram que não havia variação significativa no rendimento de bio-óleo quando a vazão era aumentada para 3 mL.min⁻¹.¹⁰⁰ Já a taxa de aquecimento foi escolhida com base no valor máximo permitido pelo equipamento de pirólise, já que o objetivo era aproximar-se ao máximo de uma pirólise rápida.

Baseada na análise termogravimétrica apresentada pelo resíduo de *Eucalyptus sp.* as temperaturas finais de pirólise escolhidas foram 400°C, 550°C, 700°C, visto que a maior perda ocorre até 400°C e que acima de 700°C já não há perdas significativas. A massa de biomassa foi escolhida em função da capacidade do reator, evitando-se que a massa ultrapassasse o limite do forno e não fosse pirolisada adequadamente. Sendo assim, os pontos escolhidos foram 5 g, 7 g e 9 g de biomassa. A **Figura 10** apresenta os resultados observados para o planejamento experimental.

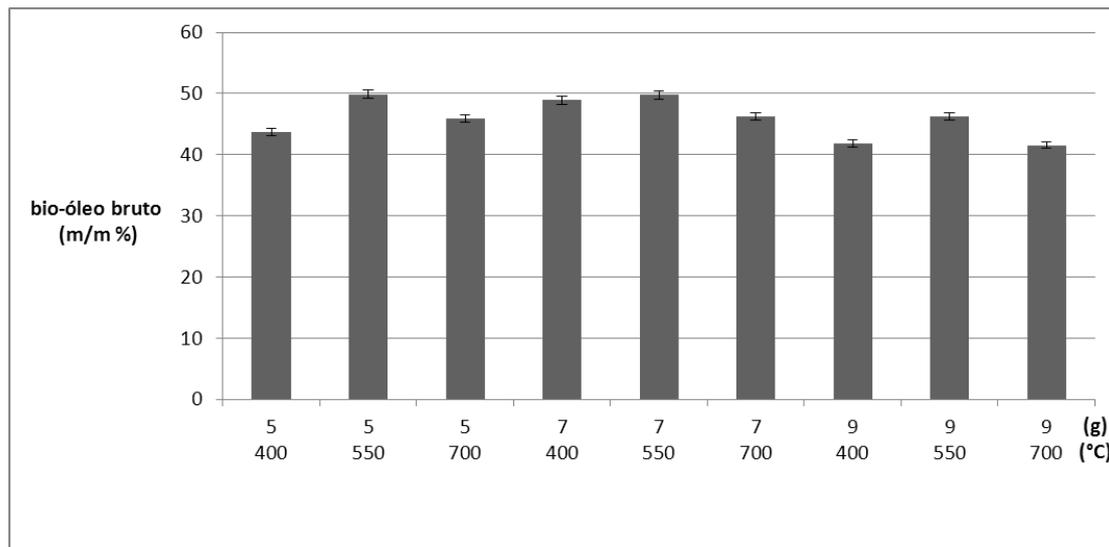


Figura 10: Gráfico originado da otimização experimental referente ao rendimento de bio-óleo bruto obtido da pirólise do resíduo de *Eucalyptus sp.*

É possível notar que à temperatura de 550°C os maiores rendimentos de bio-óleo bruto foram obtidos independente da massa de biomassa utilizada, o que se encontra em concordância com a literatura, que diz que temperaturas próximas a 500°C são ideais para a formação desse produto.^{1,7,9} Uma otimização similar foi feita por *Faccini et al.*⁹³ para o resíduo de eucalipto para a pirólise em leito fixo, utilizando temperaturas finais de 350°C, 450°C e 550°C, tendo-se encontrado 550°C como sendo a melhor temperatura em termos de rendimento de siringol (composto majoritário deste bio-óleo). Entretanto, os pesquisadores citados não levaram em consideração naquele trabalho temperaturas mais altas para o final da pirólise, como uma possibilidade de se alcançar maiores rendimentos. Sendo assim, a otimização feita nesta dissertação, foi importante para verificar o rendimento em bio-óleo à temperatura de 700°C e também para descartar o emprego desta temperatura, visto que o uso de 550°C mostrou-se mais conveniente para que se atingisse maior rendimento.

No que diz respeito à massa de resíduo utilizado, observa-se que a utilização de 9 g resulta em uma queda no rendimento, que pode ser atribuída à extrapolação da capacidade do reator e, por consequência, a uma transferência de calor menos eficiente com o aumento do volume de resíduo. O emprego das massas de 5 g e 7 g resultou vantajoso, porém, para este trabalho a massa de 7 g (50% de rendimento \pm 1,3%) foi escolhida uma vez que foi possível obter um maior volume físico de bio-óleo bruto, de modo a facilitar o manuseio deste material e diminuir erros experimentais. Posteriormente, os mesmos parâmetros otimizados para o resíduo de *Eucalyptus sp.* (temperatura final de pirólise de 550°C e 7 g de biomassa) foram utilizados para o resíduo de *Picea abies*.

4.3. PIRÓLISE EM LEITO FIXO E LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE

Os experimentos de pirólise em leito fixo (do inglês, *fixed bed*, FB) foram realizados após a otimização experimental e a escolha da melhor condição, a qual foi executada em triplicata para ambas as biomassas (eucalipto e abeto da Noruega) utilizando-se 7 g de resíduo com tamanho de partícula de 0,4 – 0,92 mm, atmosfera inerte de N₂, taxa de aquecimento de 100°C.min⁻¹ partindo-se da temperatura ambiente e tendo 550°C como temperatura final, onde o reator permaneceu por 10 minutos.

Os experimentos em leito fluidizado borbulhante (do inglês *bubbling fluidized bed* BFB) foram realizados com taxa de alimentação de aproximadamente 700 g.h⁻¹ (tamanho da partícula de 0,4 – 0,92 mm), tempo de permanência dos gases no reator de 0,8 segundos, temperatura constante de 500°C durante todo o processo. A temperatura de 500°C para o processo em BFB foi determinada com base em experimentos anteriores e está de acordo com o disposto na literatura e com o termograma apresentado para o eucalipto.^{1,7,9}

É importante que se mencione as diferenças entre os dois sistemas de pirólise. A primeira delas está relacionada ao aquecimento do reator, visto que no FB o aquecimento do reator se dá durante o processo (temperatura inicial é a ambiente e a final é 550°C, sendo a taxa de aquecimento 100°C.min⁻¹), no BFB a temperatura do reator é constante (500°C) durante todo o processo. Outra diferença diz respeito à maneira como este calor é transmitido do reator para a biomassa. No FB a transferência de calor ocorre através das paredes aquecidas do reator, o que ocasiona um gradiente de temperatura no início da pirólise. Já no BFB a superfície de contato é muito maior devido ao uso do material fluidizante (alumina). Resumidamente, a transferência de calor para a biomassa será muito mais lenta na pirólise em leito fixo quando comparada à pirólise em leito fluidizado e este efeito pode ser observado no

rendimento do produto líquido gerado pelos dois processos, uma vez que, conforme discutido no item 2.2, taxas mais lentas de aquecimento, geram menores rendimentos de bio-óleo. (Figura 11).

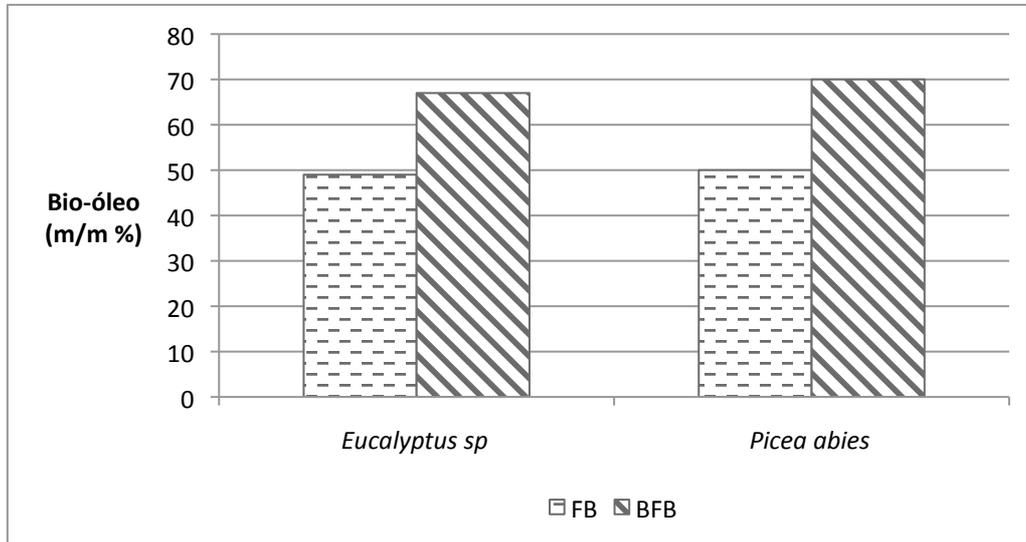


Figura 11: Rendimentos de bio-óleo bruto obtidos para os resíduos de *Eucalyptus sp* e *Picea abies* utilizando-se reator de leito fixo (FB) e de leito fluidizado borbulhante (BFB) – Dado obtido para o *Picea abies* em leito fluidizado foi retirado da referência ⁹¹

O desvio padrão relativo (do inglês, *Relative Standard Deviation*, %RSD) para os dados obtidos por pirólise em reator FB foram de 1,3% e 5,7% para o eucalipto e para o abeto da Noruega, respectivamente. Para os experimentos realizados em leito fluidizado, os RSD não foram expressos, uma vez que os mesmos foram realizados de forma única, devido à impossibilidade de conseguir-se material suficiente para mais do que um experimento para cada condição.

Embora o uso do reator FB gere menores proporções de produto líquido, os rendimentos obtidos para o *Eucalyptus sp* (49%) e para o *Picea abies* (50%) se mostraram razoáveis frente ao reator BFB onde estes resíduos geraram aproximadamente 70% de bio-óleo bruto. Os reatores de leito fluidizado e de leito borbulhante (BFB) são os mais utilizados para obtenção de bio-óleo, visto que, proporcionam rápida transferência de calor e temperatura uniforme em todo leito, questões essenciais para a pirólise rápida. ^{9,104} Por outro lado, os reatores de leito fixo, mesmo não sendo considerados ideais para obtenção de bio-óleo, conforme dito anteriormente, vem sendo estudados para produção do mesmo, visto que são sistemas mais simples e econômicos.

No trabalho de *Demiral et al.*³¹, por exemplo, o reator de leito fixo foi usado para obtenção de bio-óleo de bagaço de uva e alguns parâmetros foram investigados como taxa de aquecimento ($10-50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), vazão de nitrogênio ($50-200\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$) e temperatura final de pirólise ($350-600^{\circ}\text{C}$) com o intuito de otimizar o processo de pirólise. Em sua melhor condição, a qual utilizou temperatura final de 550°C , vazão de nitrogênio de $100\text{ cm}^3/\text{min}$ e taxa de aquecimento de $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, os rendimentos de bio-óleo bruto foram de 27,6%.

*Pütün et al.*¹¹, da mesma forma, fizeram uso de um reator de leito fixo para obtenção de produtos líquido e sólido a partir da pirólise de caules de algodoeiro, resíduo gerado em larga escala na Turquia (3,24 milhões de toneladas/ano) o que, portanto, justifica seu uso como matéria prima para produtos de maior valor agregado. Neste trabalho a taxa de aquecimento foi mantida constante ($7^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) e foi investigada a influência da temperatura final de pirólise ($400 - 700^{\circ}\text{C}$), tamanho de partícula ($0,25 - 1,8\text{ mm}$) e vazão de nitrogênio ($50 - 400\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$). Os resultados obtidos mostraram que, para o bio-óleo dos caules de algodoeiro, tanto a vazão de nitrogênio, quanto o tamanho das partículas não tiveram grande influência no rendimento em bio-óleo bruto, porém, a temperatura final se mostrou um parâmetro importante, sendo a melhor condição obtida quando 550°C foi utilizado como temperatura final. Valores de outros parâmetros experimentais foram uma vazão de nitrogênio de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ e tamanho médio das partículas de $1,35\text{ mm}$, tendo o resultado de todos os parâmetros empregados gerado um rendimento de 23,8% em bio-óleo bruto.

*Melligan et al.*⁴⁷ estudou a pirólise em leito fixo do *Miscanthus* (capim elefante), utilizando uma taxa de aquecimento de $13^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e temperatura final de pirólise de 550°C com o objetivo de caracterizar os produtos líquido (bio-óleo) e sólido obtidos. Neste trabalho, a influência da variação da pressão foi investigada com valores entre a pressão atmosférica até 26 bar e segundo os resultados obtidos por eles, quase nenhuma variação foi observada com relação ao rendimento de bio-óleo bruto, onde valores em torno de 35% foram encontrados. Entretanto, a qualidade do bio-óleo foi influenciada pelas variações na pressão do processo, visto que pressões elevadas resultaram na diminuição da fração pesada do bio-óleo. Segundo os autores, este resultado pode ser devido ao aprisionamento desta fração ao carvão e consequentes reações de decomposição secundárias.

Em comum esses trabalhos apresentam características de pirólises lentas gerando rendimentos de bio-óleo bruto em torno de 30%. No caso dos rendimentos apresentados para os resíduos de *Eucalyptus sp.* e *Picea abies*, estes ainda ficaram abaixo do que se espera para uma pirólise rápida ($\sim 75\%$), porém, bem acima do que se espera para uma pirólise lenta. Uma possível definição para este processo de pirólise foi descrito por *Bridgwater*⁹ em um dos seus

mais recentes trabalhos. Segundo o autor, pirólises que utilizam temperaturas moderadas (~500°C), taxas de aquecimento altas e maiores tempos de residência do vapor em contato com a biomassa (~30 segundos), e que geram rendimentos de bio-óleo bruto em torno de 50%, podem ser classificadas como pirólise intermediária. Um exemplo já citado na literatura deste novo tipo de pirólise está descrito no trabalho de *Mahmood et al.*¹⁰⁵ onde a pirólise intermediária é utilizada para a obtenção de bio-óleo a partir dos resíduos de grãos utilizados na fabricação de cerveja, obtendo rendimentos de 51% de bio-óleo bruto ao empregar uma temperatura final de pirólise de 450°C.

Apesar dos rendimentos obtidos para os reatores de leito fixo mostrarem-se razoáveis, esses ainda são inferiores aos dos reatores de leito fluidizado. O emprego dos FB torna-se, provavelmente, viável para empresas de menor porte, onde podem ser empregados como fonte alternativa de energia ou para geração de algum outro produto que se mostre economicamente viável. Isto porque a operação do reator do FB ocorre em batelada, envolvendo limpeza e reaquecimento do mesmo. Estes procedimentos não são economicamente viáveis em empresas de grande porte, onde a geração de resíduos ocorre em larga escala. Nestes casos, a tecnologia que envolve o emprego de reatores de leito fluidizado já se encontra bem conhecida e estabelecida, podendo-se operar em fluxo contínuo, sem a necessidade de dispendiosas limpezas frequentes ou gastos com energia devido ao reaquecimento do reator a cada processo de pirólise.

O emprego de catalisador na pirólise do *Picea abies*, em leito fluidizado resultou em uma diminuição do rendimento do bio-óleo bruto, conforme aumenta-se a quantidade de catalisador no reator (**Figura 12**).

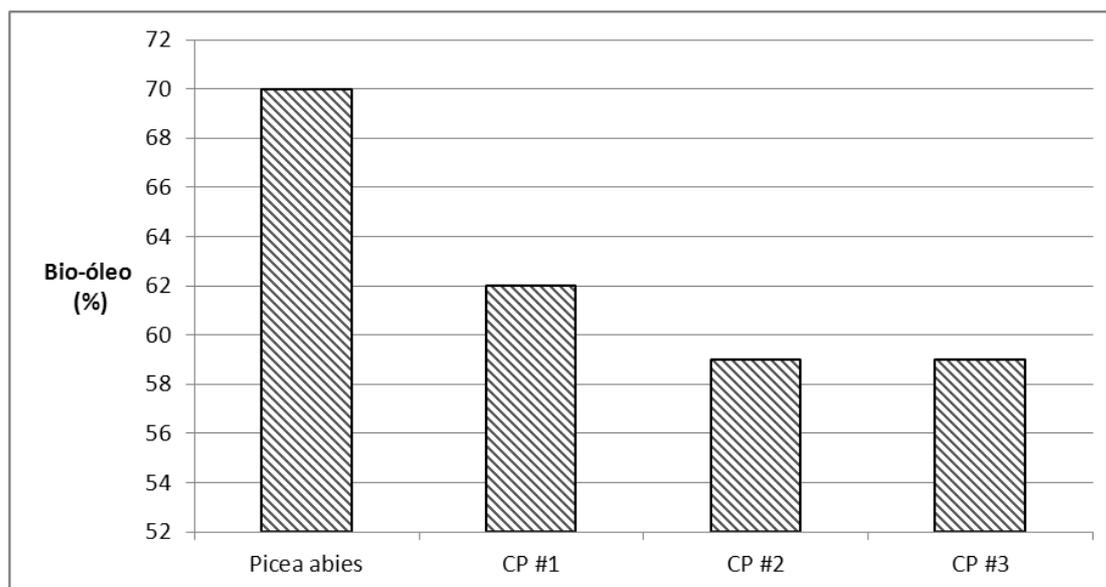


Figura 12: Efeito do catalisador nos rendimentos de bio-óleo bruto obtido para o resíduo de *Picea abies* utilizando-se leito fluidizado borbulhante (BFB) – Dado obtido da referência ⁹¹

Juntamente com a diminuição do rendimento do produto líquido da pirólise ocorre um aumento na fração aquosa do bio-óleo, bem como dos gases o que pode ser explicado, uma vez que é sabido que as zeólitas promovem a desoxigenação da biomassa via eliminação de água e CO₂.

A **Tabela 5** mostra a composição elementar do bio-óleo (fração orgânica) de *Eucalyptus sp.* produzido por pirólise rápida em BFB, assim como a comparação deste com o bio-óleo obtido para o resíduo de *Picea abies* sem catalisador e com a maior proporção do mesmo (CP #3), também produzidos por pirólise rápida em leito fluidizado.

Tabela 5: Composição elementar e propriedades dos bio-óleos produzidos por pirólise rápida em BFB para os resíduos de *Eucalyptus sp.* e *Picea abies* e pirólise rápida catalítica em BFB para o resíduo de *Pices abies* (amostra CP #3).

Parâmetro	<i>Eucalyptus sp.</i>	<i>Picea abies</i> *	CP #3*	Variabilidade
Teor de água (%)	6,3	6,0	6,4	± 0,14
Carbono (m/m%)	58,7	57,2	63,0	± 0,32
Hidrogênio (m/m%)	6,4	6,1	6,3	±0,08
Nitrogênio (m/m%)	< 0,1	0,1	0,1	±0,055
Oxigênio (m/m%)	34,5	36,6	30,6	± 0,32
Carbono residual (m/m%) ⁺	33,5	30,0	28,1	±0,05
Poder calorífico superior (MJ.kg ⁻¹)	22,4	24,5	-	± 0,12
Poder calorífico efetivo (MJ.kg ⁻¹)	21,0	-	-	± 0,12

(*) Dados obtidos da referência ⁹¹ (-) Dados não informados. ⁺Carbono residual corresponde ao material carbonáceo restante do bio-óleo após a evaporação completa dos compostos voláteis na ausência de oxigênio

O primeiro ponto a ser observado é relativo ao teor de oxigênio o qual teve diminuição de 6%, quando a maior proporção de catalisador foi utilizada (CP #3), dado também explicado pela eliminação de água e CO₂ proporcionada pela presença da zeólita. Ainda com relação ao teor de oxigênio, nota-se que o bio-óleo de eucalipto apresentou teor de oxigênio inferior ao do bio-óleo do abeto da Noruega, apesar de a biomassa de origem apresentar teores superiores. Este fato pode estar associado, entre outras coisas, com a maior produção de CO e CO₂ nas pirólises provenientes de materiais com menores teores de lignina, como é o caso do eucalipto (**Tabela 6**).⁹¹ Idealmente, a diminuição do teor de oxigênio em bio-óleos deve ocorrer através da geração de CO e CO₂ e, em menores proporções, de H₂O, uma vez que a biomassa de origem é deficiente em hidrogênio, como pode também ser observado pela tabela anterior (**Tabela 4**).^{89,90}

Tabela 6: Percentagem de gases obtidos para os experimentos de pirólise rápida não catalisados em leito fluidizado borbulhante para as biomassas de *Eucalyptus sp.* e *Picea abies*. Condições cromatográficas descritas no item 3.4.2.

	<i>Eucalyptus sp</i>	<i>Picea abies</i>
CO (%)	7,7	4,5
CO ₂ (%)	5,6	4,4
CH ₄ (%)	0,9	0,5
C ₂ H ₄ (%)	0,3	0,1
C ₃ H ₆ (%)	0,3	0,1

O teor de carbono residual obtido para as amostras foi de 33,5%, 30,0% e 28,1% para os bio-óleos de eucalipto, abeto da Noruega não catalisado e abeto da Noruega catalisado (CP #3), respectivamente. Este dado corresponde ao material carbonáceo restante do bio-óleo após a evaporação completa dos compostos voláteis na ausência de oxigênio e dá a indicação da presença de compostos oxigenados pesados.⁹¹ Desta forma, este dado confirma a diminuição do teor de oxigênio para o bio-óleo de abeto da Noruega produzido por pirólise catalítica (CP #3).

O poder calorífico obtido para o bio-óleo da madeira de eucalipto (22,4 MJ.kg⁻¹) se mostrou acima dos valores médios citados na literatura para amostras de bio-óleo (~17 MJ.kg⁻¹)^{1,9,20,106} e acima do valor encontrado por *Oasmaa et al.*⁴³, os quais obtiveram um valor de 17,3 MJ.kg⁻¹ para o bio-óleo de *Eucalyptus grandis* produzido por pirólise rápida. *Hassan et al.*¹⁰⁷ reportaram valores de poder calorífico para o bio-óleo de uma madeira de conífera, a madeira de pinho, entre 21 e 26 MJ.kg⁻¹. *Raveendran e Ganesh*¹⁰⁸ estudaram o poder calorífico de diversas biomassas e também de seus produtos derivados da pirólise, obtendo valores para o bio-óleo de madeira de *Leucaena leucocephala (angiosperma)* de 24,9 MJ.kg⁻¹. Esses valores correspondem a aproximadamente metade do poder calorífico do óleo pesado derivado de petróleo (40 MJ.kg⁻¹), porém, ficam bem próximos aos valores obtidos para o etanol (~30 MJ.kg⁻¹). Estes dados demonstram novamente o grande potencial dos resíduos lignocelulósicos para geração de energia à medida que se contornem questões como a corrosividade inerente a este produto, a qual pode causar danos em motores e tanques de estocagem, a diminuição do teor de oxigênio aumentando sua semelhança com combustíveis já existentes, o aumento da estabilidade para que possa ser estocado por vários meses, o custo de produção ainda muito alto, entre outras.^{1,106,108}

4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS BIO-ÓLEOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA QUADRUPOLAR DE MASSAS (GC/qMS).

Posteriormente, os bio-óleos obtidos foram analisados por cromatografia gasosa monodimensional acoplada a detector de espectrometria de massas quadrupolar (GC/qMS) de forma a avaliar as características gerais destes produtos com foco nos compostos majoritários (área acima de 1%). Na **Tabela 7** são mostrados a área total de compostos detectados, excluindo-se picos do solvente e sangria de coluna, bem como a área correspondente aos compostos tentativamente identificados através da comparação dos espectros de massas e dos índices de retenção de van den Dools e Kratz de cada componente do bio-óleo, obtidos experimentalmente, com dados reportados na literatura científica.

Tabela 7: Área correspondente aos picos cromatográficos detectados e tentativamente identificados para os bio-óleos obtidos de serragem de *Eucalyptus sp.* e de *Picea abies* em reator de leito fixo (FB) e leito fluidizado (BFB) e de resíduos de *Picea abies* mediante emprego de catalisador: amostras CP #1 (WHSV alta), CP #2 (WHSV média) e CP #3 (WHSV baixa) em reator de leito fluidizado (BFB) por GC/qMS. Condições cromatográficas estão reportadas no item 3.6.

Amostra	<i>Eucalyptus sp.</i>		<i>Picea abies</i>				
	FB	BFB	FB	BFB	CP #1	CP #2	CP #3
n° de compostos tentativamente identificados com área percentual relativa superior a 1%	20	7	17	13	22	24	25
percentagem de área cromatográfica tentativamente identificada	86,7	82,6	98,4	96,0	100	98,5	97,9

Estes dados indicam que parte significativa do cromatograma pode ser elucidado, visto que valores superiores a 82,6% de área cromatográfica percentual relativa puderam ser tentativamente identificados. Os compostos que puderam ser tentativamente identificados foram classificados de acordo com a sua classe química. Em relação ao bio-óleo obtido do resíduo de *Picea abies* verificou-se que os compostos fenólicos foram a classe predominante,

tanto na pirólise intermediária (85,7%), como na pirólise rápida (73%), sendo o composto majoritário o 4-metil-2-metóxi-fenol (34,7% para FB e 29,8% para BFB), seguido do 2-metóxi-fenol (23,1% para FB e 22% para BFB). A presença destes compostos derivados do guaiacol e a ausência de compostos derivados do siringol neste bio-óleo demonstra a contribuição da lignina para a composição química deste produto, uma vez que o monômero guaiacila é predominante nas madeiras de coníferas.^{3,21,25,26} A **Figura 13** mostra a distribuição das classes de compostos tentativamente identificados para o bio-óleo de *Picea abies* por pirólise rápida (leito fluidizado) e intermediária (leito fixo).

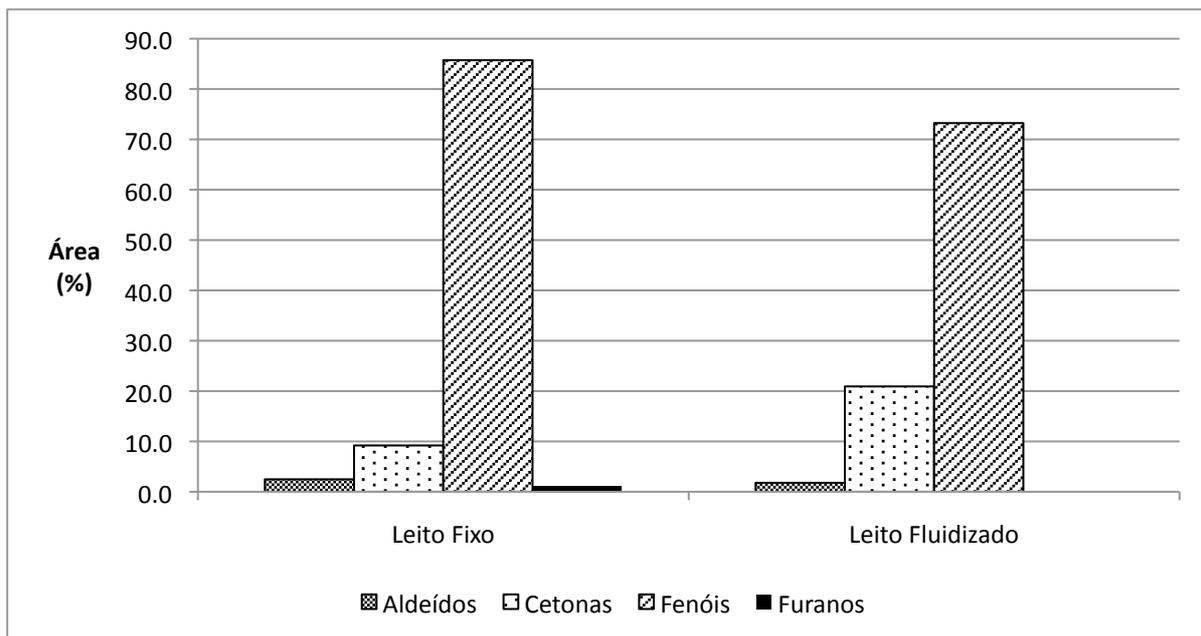


Figura 13: Áreas cromatográficas percentuais relativas dos grupos químicos majoritários dos componentes encontrados no bio-óleo de *Picea abies* obtidas por GC/qMS. As condições cromatográficas encontram-se descritas no item 3.6.

Dentre os bio-óleos analisados, apenas o bio-óleo produzido a partir de serragem de *Eucalyptus sp.* por pirólise em leito fluidizado (taxas de aquecimento altas) resultou na predominância de cetonas (58%), sendo a 5-metil-2(5H)-furanona (29%), o composto majoritário. Quando do emprego de reator de leito fixo (pirólise intermediária), onde a pirólise se inicia à temperatura ambiente e posteriormente atinge a temperatura máxima, através de uma taxa de aquecimento, o produto gerado se mostrou mais complexo em relação ao número de compostos e à diversidade de classes de compostos formados, ocorrendo o predomínio de compostos fenólicos (85,7%), sendo o composto majoritário o 2,6-dimetóxi-fenol (14,3%). A presença deste composto e outros derivados dimetoxilados – derivado no

monômero siringila – novamente demonstra a contribuição da lignina para a composição química dos bio-óleos, uma vez que este monômero só é observado em madeiras de folhosas.^{1,21,109} O bio-óleo de eucalipto produzido por pirólise em leito fixo também foi alvo de estudo de *Faccini*¹¹⁰, sendo observadas as mesmas classes de compostos majoritárias (fenóis, éteres e cetonas), bem como o 2,6-dimetóxi-fenol como composto majoritário. A **Figura 14** mostra a distribuição das classes de compostos tentativamente identificados para o bio-óleo de eucalipto obtido por pirólise rápida (leito fluidizado) e intermediária (leito fixo).

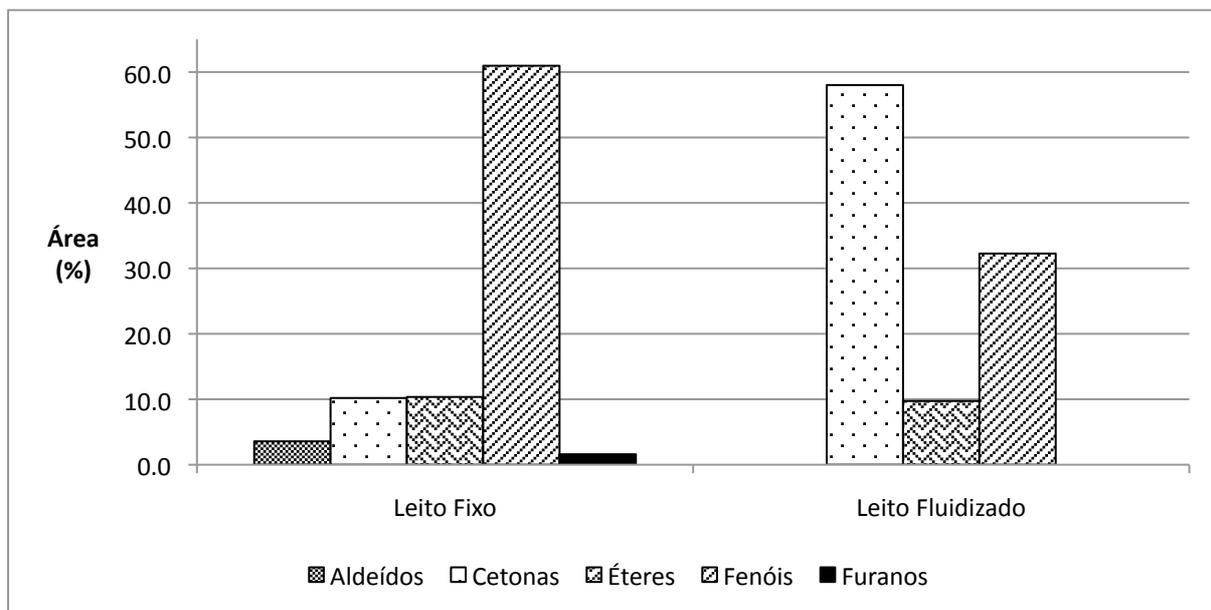


Figura 14: Áreas cromatográficas percentuais relativas dos grupos químicos majoritários dos componentes encontrados no bio-óleo de *Eucalyptus sp.* obtidas por 1D-GC/qMS. As condições cromatográficas encontram-se descritas no item 3.6.

O efeito do tipo de pirólise utilizado tem sido extensamente estudado ao longo dos anos, visto que a eficiência do processo de transferência térmica é distinta para os diferentes reatores de pirólise.^{5,46,50,111} *Duman et al.*⁵ mostraram o efeito da variação das taxas de aquecimento e da temperatura de pirólise na produção de bio-óleo a partir de resíduos de cereja. Neste trabalho, foram usados um reator de leito fixo (pirólise lenta) com capacidade para 100 g de biomassa e um reator de leito fluidizado (pirólise rápida) com taxa de alimentação de 100 g.h⁻¹ e tempo de permanência dos vapores de 1 a 2 segundos. Os experimentos em leito fixo foram realizados a uma taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹, partindo-se da temperatura ambiente até a temperatura de pirólise (300, 400, 500 e 600°C), onde a temperatura permaneceu constante por 1 h.

Foram observados rendimentos em bio-óleo superiores quando o reator de leito fluidizado foi empregado em uma temperatura de 500°C, resultando em 32 e 45% para a semente de cereja (CWS) e cascas de semente (CSS) de cereja, respectivamente. Para a análise da composição química dos bio-óleos obtidos, estes foram fracionados através de adição de água obtendo-se duas frações nomeadas solúveis em água e insolúveis em água. Em seguida, a fração insolúvel em água foi extraída em diclorometano (DCM), sendo a fração solúvel em DCM classificada como “lignina de baixo peso molecular” e a fração insolúvel classificada como “lignina de alto peso molecular”. Os autores concluíram que para o CWS, temperaturas mais baixas (400 e 500°C) e taxas de aquecimentos maiores (pirólise rápida em leito fluidizado) ocasionaram um aumento significativo da fração solúvel em água, que continha compostos como aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos de baixo peso molecular e álcoois, produtos da degradação da celulose e hemicelulose. Em contraste, taxas de aquecimentos mais lentas, utilizando temperaturas abaixo de 600°C (pirólise lenta em leito fixo) geraram bio-óleos com porções muito menores desta fração solúvel em água em comparação com os bio-óleos obtidos por pirólise rápida – ocorrendo o aumento desta fração apenas quando 600°C foi utilizado, fato atribuído pelos autores provavelmente à degradação da lignina pirolítica, a qual resultaria na formação de compostos solúveis em água, quando da utilização de temperaturas mais elevadas. Além disto, os bio-óleos obtidos por pirólise lenta apresentaram maior poder calorífico frente aos bio-óleos obtidos por pirólise rápida, indicando o potencial daqueles para uso como combustível. Isto significa dizer que diferentes processos de pirólise (lenta, rápida ou intermediária) resultam em distintos perfis de bio-óleos, sendo favorecida a formação de componentes solúveis em água através da pirólise rápida e da fração insolúvel em água que é constituída de derivados da lignina de alto e baixo peso molecular, quando taxas mais lentas são utilizadas (pirólise intermediária e lenta).^{5,26,112}

O fato de o bio-óleo de resíduo de *Eucalyptus sp*, obtido por pirólise rápida, ter apresentado predomínio de cetonas, cuja presença é normalmente creditada à degradação da celulose e da hemicelulose poderia ser explicado pelo uso da pirólise rápida, que favorece a formação de compostos solúveis em água. Neste contexto, entretanto, não se encontraria uma explicação para a predominância de fenóis no bio-óleo de resíduo de abeto da Noruega, quando da utilização do mesmo processo de pirólise, pois, apesar dessas biomassas (eucalipto e abeto) apresentarem diferenças nas proporções de celulose, hemicelulose e lignina, estas não são significativas ao ponto de causarem modificações dessa natureza. As alterações causadas pela variação de uma madeira de conífera para uma madeira de folhosa durante um mesmo tipo de tratamento térmico (pirólise lenta ou rápida) estão relacionadas com a

presença de compostos específicos como, por exemplo, os derivados dos monômeros siringila da lignina tipo GS, que só ocorre quando madeira de folhosas é empregada, conforme comentado anteriormente.^{1,21,109}

As cetonas presentes no bio-óleo de eucalipto se encontram na forma de furanonas e de estruturas lineares. Segundo trabalho apresentado por *Chang et al.*¹¹² a presença de compostos carbonílicos como cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos, causam o aumento da instabilidade do bio-óleo por serem moléculas altamente reativas, dada a presença de heteroátomos. Estes mesmos pesquisadores investigaram um pré-tratamento para a serragem de eucalipto a fim de aumentar a estabilidade do bio-óleo obtido por pirólise rápida em leito fluidizado. Eles mostraram que a partir do tratamento hidrotérmico da biomassa houve um aumento do rendimento de bio-óleo, assim como uma diminuição nas concentrações de cetonas e aldeídos. Isso ocorreu, provavelmente porque o pré-tratamento utiliza vapor saturado sob pressão, em temperaturas na faixa de 150 a 260°C, condição na qual a hemicelulose é praticamente solubilizada por completo, a lignina sofre algumas quebras, enquanto a celulose permanece intacta. Desta forma, o tratamento hidrotérmico da biomassa anteriormente à pirólise causa o aumento da estabilidade do bio-óleo, devido à diminuição da formação de água, cetonas, aldeídos e outras moléculas altamente reativas.¹¹²

Os compostos majoritários tentativamente identificados para os bio-óleos de *Eucalyptus sp.* e *Picea abies* obtidos por pirólise em leito fixo (FB) e fluidizado borbulhante (BFB), os quais foram analisados por GC/qMS estão mostrados na **Tabela 8**. Foram considerados como majoritários os componentes que apresentaram área cromatográfica percentual relativa maior do que 1%. Os compostos para os quais não foi reportado o valor do índice de retenção foram identificados tentativamente apenas por similaridade entre os espectros de massas obtidos experimentalmente com aqueles fornecidos pela biblioteca NIST.

Tabela 8: Compostos majoritários (área cromatográfica percentual relativa > 1%) tentativamente identificados por GC/qMS para os bio-óleos de *Eucalyptus sp.* e *Picea abies* por pirólise intermediária (FB) e pirólise rápida (BFB). Condições das análises cromatográficas de acordo com o descrito no item 3.6.

	Composto	<i>Eucalyptus sp</i>				<i>Picea abies</i>				LTPRI _(Ref) DB5
		FB		BFB		FB		BFB		
		Área (%)	LTPRI	Área (%)	LTPRI	Área (%)	LTPRI	Área (%)	LTPRI	
1	2-metil-2-ciclopentenona-1	1,1	<i>se</i>	-	-	1,0	912	-	-	913 ¹¹³
2	2-acetil-furano	1,7	<i>se</i>	-	-	1,0	915	-	-	917 ¹¹⁴
3	furanona	3,7	<i>se</i>	12,6	<i>se</i>	2,9	<i>se</i>	8,2	<i>se</i>	-
4	5-metil-2(5H)-furanona	5,2	<i>se</i>	29,0	<i>se</i>	3,3	<i>se</i>	9,0	<i>se</i>	-
5	5-metil-furfural	4,3	<i>se</i>	-	-	2,5	965	1,8	966	965 ¹¹⁵
6	fenol	2,0	983	6,5	980	1,6	978	1,9	979	980 ^{116,117}
7	2-hidróxi-3-metil-2-ciclopentenona-1	2,8	1036	6,3	1029	2,1	1028	3,7	1029	1033 ^{118,119}
8	2-metil-fenol	1,1	1058	-	-	1,5	1052	2,2	1053	1054 ¹²⁰
9	(3 ou 4) metil-fenol	2,1	1077	7,2	1075	2,2	1074	2,9	1075	1075 ^{121/118}
10	2-metóxi-fenol	13,4	1091	13,0	1091	23,1	1090	22,0	1091	1091 ^{118,122}
11	2,4-dimetil-fenol	-	-	-	-	1,2	1147	2,3	1148	1149 ¹¹⁶
12	1,4-dimetóxi-benzeno	-	-	8,0	1194	-	-	-	-	1192 ¹²¹
13	4-metil-2-metóxi-fenol	13,1	1194	-	-	34,7	1193	29,8	1194	1193 ¹²³
14	4-etil-2-metóxi-fenol	4,5	1279	-	-	8,9	1279	6,1	1280	1282 ¹²⁴
15	4-vinil-2-metóxi-fenol	2,3	1311	-	-	2,5	1314	-	-	1314 ¹²⁵
16	2,6-dimetóxi-fenol	14,3	1350	-	-	-	-	-	-	1352 ¹²⁶
17	2-metóxi-4-(2-propenil)-fenol	3,0	1357	-	-	2,0	1358	3,7	1358	1356 ¹²⁷
18	4-propil-2-metóxi-fenol	-	-	-	-	1,1	1368	-	-	1373 ¹²¹
19	2-metóxi-4-(1-propenil)-fenol	5,3	1448	-	-	5,1	1450	2,4	1451	1451 ¹²⁸
20	1-(3,4-dimetóxi-fenil)-etanona	1,1	1564	-	-	-	-	-	-	1564 ¹²⁹

Tabela 8: (cont.)

	Composto	<i>Eucalyptus sp.</i>				<i>Picea abies</i>				LTPRI _(Ref) DB5
		FB		BFB		FB		BFB		
		Área (%)	LTPRI	Área (%)	LTPRI	Área (%)	LTPRI	Área (%)	LTPRI	
21	2,6-dimetóxi-4-(2-propenil)fenol	1,0	1600	-	-	-	-	-	-	1604 ¹²⁶
	Classe de compostos	% área tentativamente identificada								
	fenóis	61,0		32		85,7		73		
	cetonas	10,2		58		9,2		21		
	éteres	10,4		10		-		-		
	aldeídos	-		-		2,5		2		

(-) compostos não identificados ou com área relativa inferior a 1%; (se) – identificado por similaridade espectral; LTPRI_(Ref): Índice de retenção linear com temperatura programada obtido da literatura; LTPRI: Índice de retenção linear com temperatura programada calculado a partir de dados obtidos experimentalmente. **Em negrito estão os componentes cujas áreas cromatográficas percentuais relativas foram maiores do que 10%**

Nesta tabela, é possível notar a grande quantidade de compostos fenólicos, em especial os metóxi-substituídos derivados dos processos de degradação térmica da lignina. O número maior de compostos obtidos nos bio-óleos produzidos a partir da pirólise intermediária (FB), bem como as maiores proporções de compostos fenólicos está relacionado às taxas de aquecimentos mais lentas proporcionadas por este tipo de pirólise. As reações ocorridas durante a pirólise iniciam-se pela decomposição térmica da celulose, hemicelulose e da lignina em anidro-açúcares e outros compostos condensáveis altamente oxigenados. A medida que se aumenta o tempo de residência dos gases condensáveis em contato com a biomassa reativa (que está sendo pirolisada) reações radiculares secundárias ocorrem, gerando compostos altamente substituídos como, por exemplo, a 1-(3,4-dimetóxi-fenil)-etanona e também compostos oxigenados de menor peso molecular devido ao maior número de clivagens dos biopolímeros originais.^{50,90}

No que diz respeito às possíveis aplicações dos bio-óleos de resíduo de madeira pode-se referir o emprego de compostos como as furanonas encontradas no bio-óleo de eucalipto através do uso de reator (BFB), as quais têm sido estudadas em medicina devido a sua ação antimicrobiana. *Ponnusamy et al.*¹³⁰, por exemplo, fez um estudo utilizando a 2-(5H)

furano para o controle de formação de biofilmes em cateteres. Este composto foi encontrado para todos os bio-óleos aqui em estudo, sendo que a maior porcentagem de área cromatográfica relativa do mesmo (12,6%) foi obtida para o bio-óleo de eucalipto em reator BFB. Além disto, a grande concentração de fenóis nos demais bio-óleos, em especial, os obtidos por pirólise intermediária, os torna, provavelmente, adequados como substitutos de fenol em resinas de fenol-formaldeído que são utilizadas como cola de madeira compensada, mostrando alta resistência mecânica e ainda como precursores para a produção de nanofios de zinco.^{82,131-133}

Devido ao poder calorífico de 22 MJ.kg^{-1} do bio-óleo de eucalipto obtido em reator BFB pode-se ventilar a possibilidade de seu uso como combustível.¹ No entanto, a predominância de compostos altamente oxigenados faz com que os bio-óleos tenham características bem distintas das do petróleo e seus derivados, sendo necessários processos de melhoramento como o pré-tratamento da biomassa ou o uso de catalisadores. O uso de catalisadores como as zeólitas tem por objetivo reduzir o teor de oxigênio, aumentando-se assim a estabilidade do bio-óleo e tornando-o mais compatível com os combustíveis fósseis. Além disto, a pirólise catalítica apresenta vantagens como, por exemplo, a obtenção de um produto predominante em um único processo; pode ser aplicada a uma gama bastante vasta de materiais lignocelulósicos e pode ser realizada em reatores de leito fluidizado, cuja tecnologia é bem conhecida nas refinarias de petróleo, entre outros sítios industriais. Além disso, a pirólise catalítica, onde são empregadas zeólitas como catalisadores, é um processo promissor para produção de compostos aromáticos compatíveis com a gasolina, a partir de fontes renováveis.⁹⁰

O efeito da zeólita ZSM-5 na produção de bio-óleo de serragem de *Picea abies* em reator de leito fluidizado foi investigado, utilizando-se três velocidades espaciais horárias em peso (WHSV, do inglês *weight hourly space velocity*) distintas: alta (CP #1), média (CP #2) e baixa velocidade (CP #3) – lembrando que WHSV baixa significa maior montante de catalisador. A **Figura 15** mostra a distribuição das classes de compostos tentativamente identificados para os bio-óleos obtidos.

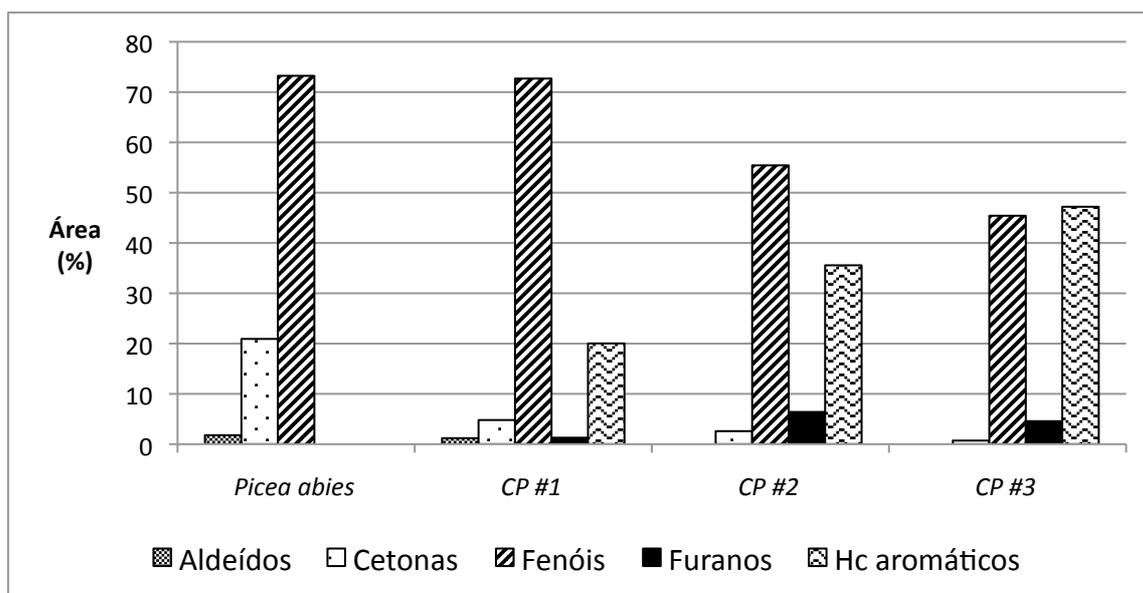


Figura 15: Áreas cromatográficas percentuais relativas dos grupos químicos majoritários dos componentes encontrados no bio-óleo de *Picea abies* nos processos de pirólise sem catalisador; com catalisador com WHSV alta (CP #1), média (CP #2) e baixa (CP #3). As condições cromatográficas empregadas em GC/qMS estão reportadas no item 3.6.

O emprego de catalisador diminuiu a proporção de compostos oxigenados como cetonas e aldeídos no bio-óleo e resultou em uma maior área percentual de hidrocarbonetos aromáticos. *Jae et al.*¹³⁴ investigaram a seletividade de diversas zeólitas com tamanhos de poros distintos. Foram investigadas zeólitas com tamanhos de poros pequenos, médios e grandes, sendo constatado que o rendimento em hidrocarbonetos aromáticos foi função do tamanho do poro da zeólita utilizada. As zeólitas com tamanho de poro médio de 5,2 – 5,9 Å com moderado espaço interno de poro (esta categoria inclui a ZSM-5) foram consideradas as ideais por produzirem os maiores rendimentos de compostos aromáticos e as menores proporções de coque. *Huber et al.*⁹⁰ apresentaram um estudo que objetivou obter hidrocarbonetos aromáticos e olefinas a partir da pirólise catalítica de madeira de *Pinus*, utilizando várias configurações de reator e a zeólita ZSM-5 como catalisador. Segundo os autores, cinco dos seis produtos mais utilizados pela indústria petroquímica podem ser obtidos por este processo, sendo eles benzeno, tolueno, xileno, etileno e propileno.

Outro dado interessante que pode ser extraído do trabalho de *Jae et al.*¹³⁴ é o rendimento de 60% de furfural e levoglucosano (40% e 26,3%, respectivamente) quando as zeólitas com tamanho de poro pequenos (menores do que 5 Å) foram utilizadas (ZK-5, SAPO-34) sendo este fato atribuído a reações na superfície do catalisador. Isto demonstra que

as zeólitas podem ser utilizadas não somente para a conversão do bio-óleo a hidrocarbonetos, mas também a outros compostos de grande valia industrial. O levoglucosano, por exemplo, vem sendo estudado para a produção de bio-etanol, numa rota que envolve a hidrólise deste à glicose.¹³⁵ *Li e Zhang*¹³⁶ reportam rendimentos de 18 a 33% de levoglucosano em bio-óleos obtidos a partir de resíduos de jornal e algodão, respectivamente.

4.5. CARACTERIZAÇÃO DE BIO-ÓLEOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE ACOPLADA A DETECTOR DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR TEMPO DE VOO (GC×GC/TOFMS).

A GC/MS, apesar de ser uma ferramenta bastante utilizada para caracterização de bio-óleos, não consegue elucidar por completo a composição química desses, sendo caracterizado apenas de 25-40% do total dos seus componentes.⁵ Alguns autores sugerem o fracionamento do bio-óleo para posterior análise a fim de que mais compostos sejam identificados, porém, esta abordagem é demorada e trabalhosa, assim como envolve o uso indesejável de grandes quantidades de solvente, além de propiciar que ocorram perdas durante as etapas adicionais de fracionamento.²⁰

A cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a detector de espectrometria de massas por tempo de voo (GC×GC/TOFMS) é uma ferramenta valiosa devido a sua maior capacidade de pico, seletividade, sensibilidade, eluição estruturalmente organizada dos analitos no plano bidimensional, entre outros aspectos.^{16,137} Dessa forma, o uso desta técnica permite o estudo de matrizes complexas tais como petróleo, fragrâncias, amostras de origem ambiental, alimentos, forense e bio-óleos.^{14,16,35,83,138,139}

Os resultados das análises dos bio-óleos obtidos por pirólise em reator BFB de eucalipto (**Figura 16**), abeto da Noruega (**Figura 17**) e abeto da Noruega com catalisador (CP #3) (**Figura 18**) estão apresentados nos gráficos tridimensionais (3D) e diagramas de cores a seguir, que foram obtidos através do software Pegasus[®], levando-se em conta os tempos de retenção da primeira (1t_R) e da segunda (2t_R) dimensão cromatográfica, além da intensidade do pico cromatográfico (eixo z).

A escolha destes três bio-óleos se deve, em primeiro lugar, porque os mesmos foram obtidos por pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante e geraram rendimentos de bio-óleo cerca de 20% maiores do que os obtidos por pirólise intermediária, fato a ser considerado quando se pensa na viabilidade econômica da produção destes materiais. Além disto, o bio-

óleo de *Eucalyptus sp.* obtido por pirólise em leito fixo, já foi alvo de estudo bastante detalhado no trabalho de *Faccini*¹¹⁰, mencionado anteriormente. Adicionalmente, o bio-óleo de *Eucalyptus sp.* e *Picea abies* em leito fluidizado apresentaram características muito distintas entre si, apesar de terem sido obtidos através do mesmo processo de pirólise. Outro aspecto relevante é que o bio-óleo de *Picea abies* obtido através de pirólise catalítica (CP #3) apresenta as características mais próximas aquelas do petróleo e derivados pelo grande número e percentual de área cromatográfica relativa de hidrocarbonetos aromáticos, justificando sua análise mais detalhada por GC×GC/TOFMS.

A discussão a seguir apresenta os dados obtidos para os bio-óleos supracitados por GC×GC/TOFMS e não pretende fazer comparações diretas entre os resultados obtidos para os mesmos bio-óleos por 1D-GC/qMS, onde foram empregadas soluções das amostras em concentrações mais baixas e pequenas variações na rampa de aquecimento, como o tempo de permanência na temperatura inicial da rampa (0,20 minutos para 1D-GC e 3 minutos para a GC×GC). Entretanto, algumas comparações relativas aos componentes majoritários encontrados por ambas as técnicas analíticas (1D-GC/qMS e GC×GC/TOFMS) dos bio-óleos foram feitas, já que, neste caso, pode-se verificar vantagens e desvantagens de uma e outra técnica, arcando com o ônus de diferenças cromatográficas operacionais.

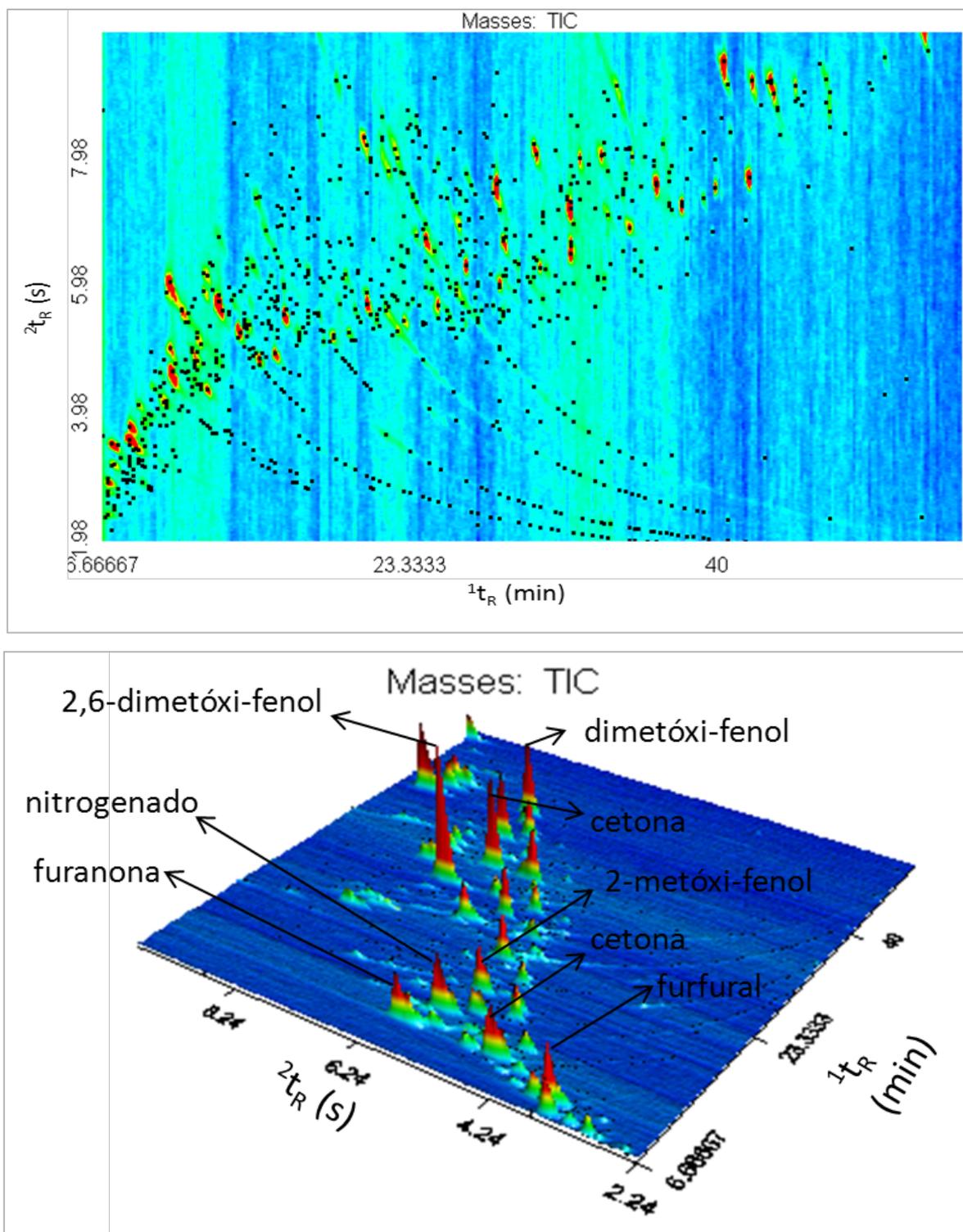


Figura 16: Diagramas de cores 3D obtidos por GC \times GC/TOFMS do bio-óleo proveniente de pirólise em reator BFB de serragem *Eucalyptus sp.* nos quais alguns compostos majoritários tentativamente identificados são mostrados. As condições cromatográficas estão reportadas no item 3.7.

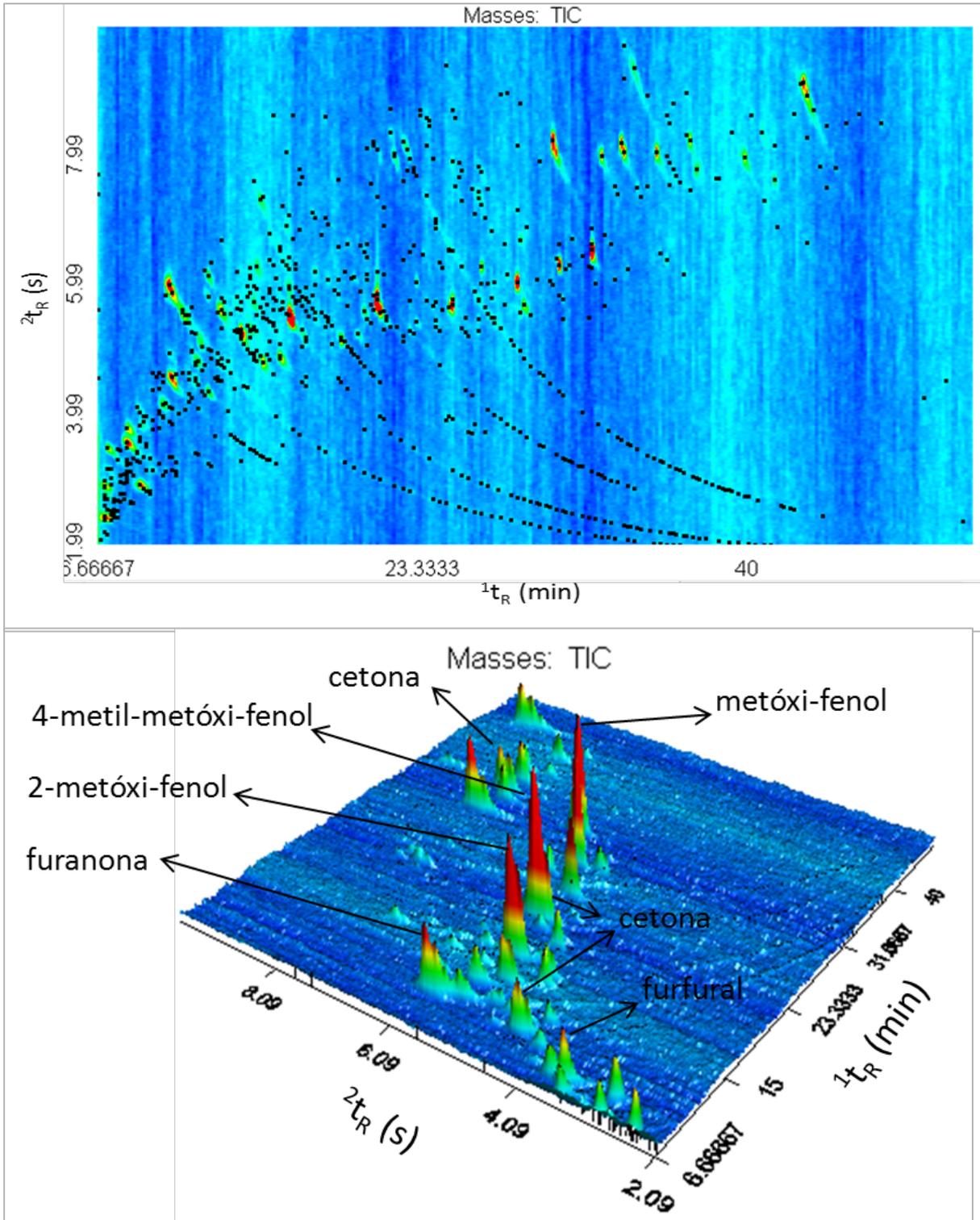


Figura 17: Diagramas de cores 3D obtidos por GC×GC/TOFMS do óleo proveniente de pirólise em reator BFB de serragem *Picea abies* nos quais alguns compostos majoritários tentativamente identificados são mostrados. As condições cromatográficas estão reportadas no item 3.7.

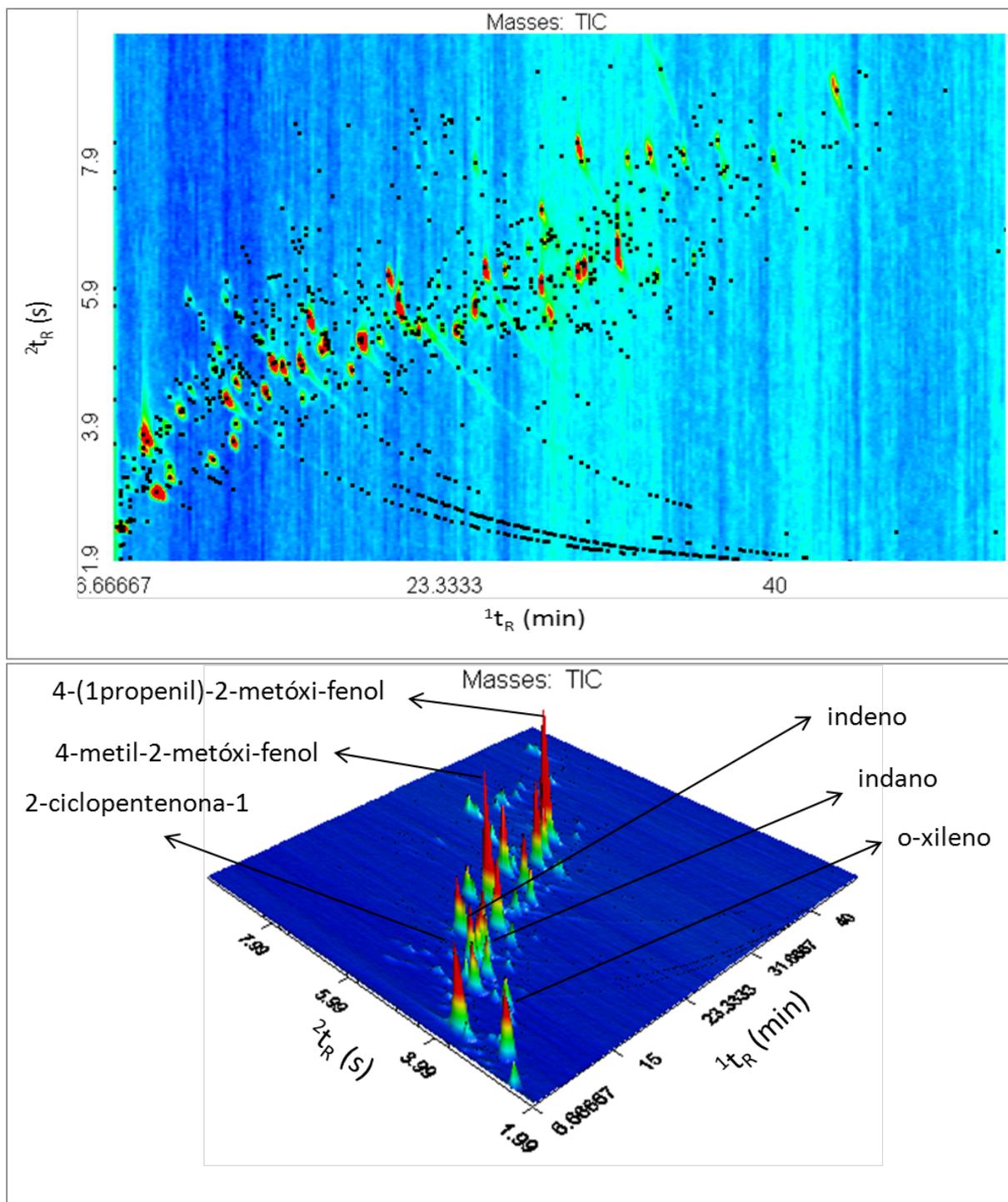


Figura 18: Diagramas de cores 3D obtidos por GC×GC/TOFMS do bio-óleo proveniente de pirólise catalítica em reator BFB de serragem de *Picea abies* (CP #3) nos quais alguns compostos majoritários tentativamente identificados são mostrados. As condições cromatográficas estão reportadas no item 3.7.

Os compostos tentativamente identificados para os bio-óleos obtidos por pirólise em reator BFB de serragem de *Eucalyptus sp*, *Picea abies* e *Picea abies* através do uso de catalisador (CP #3) foram classificados quanto a sua classe química e encontram-se distribuídos da seguinte maneira: cetonas para os bio-óleos de pirólise não catalítica e hidrocarbonetos aromáticos para os bio-óleos produzidos por pirólise catalítica, conforme pode ser visto pela **Figura 19**.

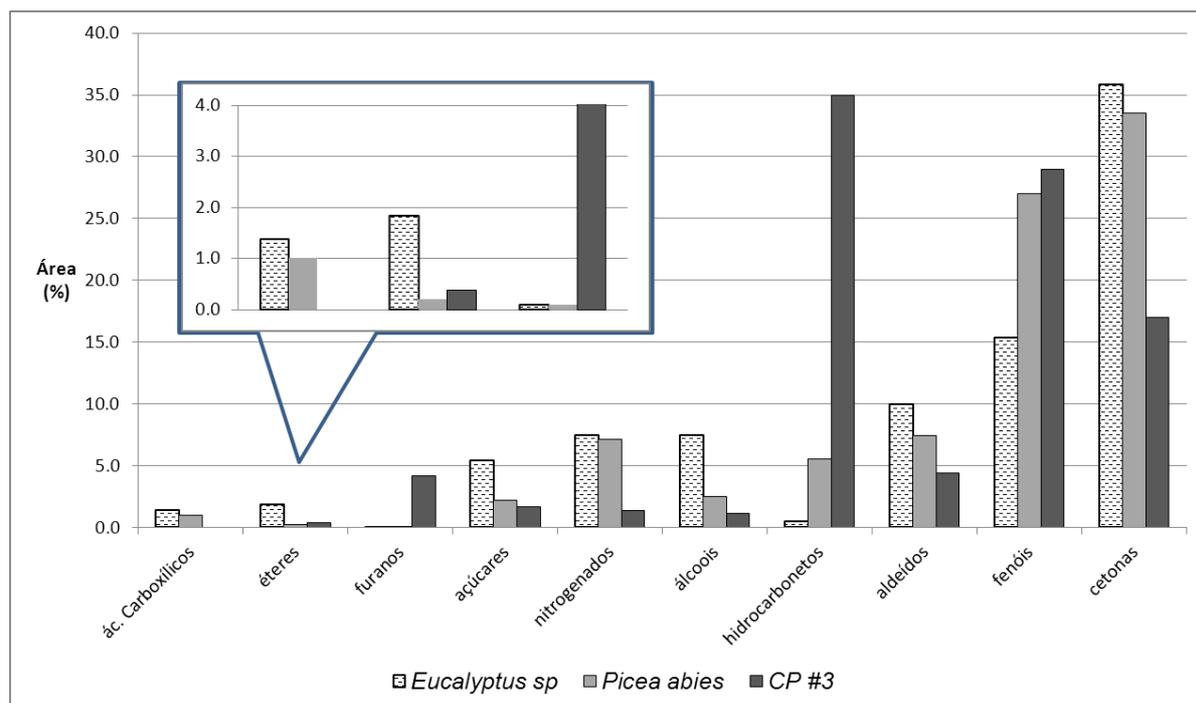


Figura 19: Área cromatográfica relativa percentual dos grupos químicos majoritários dos componentes tentativamente identificados encontrados nos bio-óleos obtidos de pirólise, em reator BFB, de serragem de *Eucalyptus sp.*, de resíduos de *Picea abies* sem o emprego de catalisador e com o uso deste, utilizando-se baixa velocidade espacial horária em peso (CP #3). A área em destaque refere-se à ampliação da região correspondente aos ácidos carboxílicos, éteres e furanos. As condições cromatográficas empregadas nas análises dos bio-óleos por GC×GC/TOFMS estão descritas no item 3.7.

O resultado obtido através da cromatografia bidimensional demonstra a similaridade dos perfis cromatográficos obtidos para os bio-óleos produzidos a partir de pirólise não catalítica confirma o que foi relatado na seção anterior. A variação do tipo de madeira (*gimnosperma* ou *angiosperma*) empregada no processo de pirólise rápida em leito BFB não causa efeitos significativos em termos de classes de compostos majoritárias, sendo

observadas pequenas variações apenas relativamente a compostos específicos, conforme será visto mais a frente. Desta forma, a presença de cetonas como majoritárias em termos de percentual de área relativa (33,5%), seguida de fenóis (21,4%) no bio-óleo de *Picea abies* obtido através de pirólise não catalisada contradiz o resultado obtido por 1D-GC, o qual demonstrava que os fenóis seriam os majoritários (73,2%), seguido das cetonas (20,9%). Isto indica que o resultado obtido para este bio-óleo por GC/qMS foi diferente, fato que pode estar relacionado a dois fatores principais: primeiro devido a concentração mais baixa da amostra utilizada para a análise monodimensional em comparação a análise bidimensional, fazendo que com muitos compostos de menor intensidade não fossem detectados e em segundo devido a ocorrência de co-eluições entre alguns compostos, questão que será abordada mais a frente. Entretanto, os resultados obtidos por GC/qMS para os demais bio-óleos mostraram-se concordantes com o que se verificou nos dados das análises se GC×GC/TOFMS relativamente às duas classes de compostos majoritários dos bio-óleos de *Eucalyptus sp.* (cetonas e fenóis), e de *Picea abies* (CP #3, hidrocarbonetos e fenóis). Isto demonstra que a análise monodimensional pode ser útil quando se tem interesse nas classes majoritárias de compostos de um dado bio-óleo, mas não se tem interesse em componentes específicos.

Esta mesma tendência foi observada por *Faccini*¹¹⁰ quando comparou detalhadamente os resultados das duas técnicas cromatográficas (mono e bidimensional) para os bio-óleos obtidos por pirólise em leito fixo dos resíduos de eucalipto, produzidos pelo processo Kraft de fabricação de celulose. Os resíduos estudados foram serragem proveniente do picador de madeira; o resíduo do digestor, onde a celulose é extraída da biomassa e o resíduo de lodo da estação de tratamento de efluentes (ETE). A autora observou que para os bio-óleos de serragem, resíduo do digestor e lodo do ETE as classes majoritárias de compostos foram mantidas em ambas as análises (mono e bidimensional), sendo elas os fenóis e éteres (serragem), fenóis e cetonas (resíduo do digestor) e hidrocarbonetos (lodo).

Os compostos majoritários encontrados nos bio-óleos investigados por GC×GC/TOFMS foram: furanona para os bio-óleos provenientes da pirólise não catalítica (9,4% e 9,8% para o bio-óleo de eucalipto e abeto, respectivamente) e 2-ciclopentenona-1 (10,1%) para o bio-óleo de *Picea abies* CP #3. A análise monodimensional não indicava estes compostos como majoritários para os bio-óleos, mas sim o composto 5-metil-2(5H)-furanona (29%) para o bio-óleo de eucalipto e 4-metil-2-metóxi-fenol para o bio-óleo de abeto da pirólise rápida (34,7%) e da pirólise rápida catalítica (CP #3, 29,8%). A partir da análise bidimensional, foi possível observar que a 5-metil-2(5H)furanona co-elui com outro

composto cuja classe não pode ser identificada e que sua área percentual relativa corresponde na GC×GC/TOFMS, a 2,8%, ainda sendo considerado um dos majoritários para o bio-óleo de eucalipto.

A 2-ciclopentenona-1 observada na análise bidimensional como majoritária para o bio-óleo de abeto CP #3, não foi identificada na análise monodimensional, fato que provavelmente está relacionado ao corte do solvente aplicado (7 minutos para ambas as análises) e o tempo atribuído à temperatura inicial da rampa (60°C) de 0,20 minutos para a análise GC/MS e 3 minutos para a análise bidimensional, seguidos de uma rampa de aquecimento de 3°C.min⁻¹ para ambas as análises. O “corte do solvente” é o tempo no qual o detector permanece desligado (ou seja, nenhuma massa é detectada) até que todo o solvente tenha passado pelo mesmo. Este corte é aplicado em análises cromatográficas que utilizam injeção líquida de forma a preservar o detector, aumentando sua vida útil. Desta forma, quando o detector iniciou a análise monodimensional a temperatura do forno estava a, aproximadamente, 80,4°C, enquanto que para a análise bidimensional, a temperatura estava em 71°C. Isto indica que provavelmente, a 2-ciclopentenona-1, a qual elui a uma temperatura de aproximadamente 76°C ficou abaixo do tempo do corte do solvente na análise monodimensional.

No bio-óleo de abeto produzido por pirólise rápida em reator BFB, a questão das co-eluições teve uma importância ainda maior, pois, ocasionou a mudança da classe de compostos majoritários tentativamente identificados por GC/qMS e GC×GC/TOFMS, conforme mencionado anteriormente. No caso desta amostra, os dois compostos apresentados como majoritários por GC/qMS (4-metil-2-metóxi-fenol e 2-metóxi-fenol) co-eluem com outros compostos. O 4-metil-2-metóxi-fenol (34,7% por GC/MS) co-elui com o 3,4-dimetil-fenol (LTPRI experimental 1196 e da literatura 1193, 0,1%) e na análise bidimensional corresponde a 5,6%. O 2-metóxi-fenol, o qual representava 23,1% da área relativa tentativamente identificada por GC/qMS, co-elui com dois compostos, dimetil-hidróxi-furanona e furil hidróxi etanona, ambos identificados por similaridade espectral, e, portanto, sua área percentual relativa chegou a apenas 9,1 %, quando da análise por GC×GC/TOFMS.

A **Tabela 9** traz os compostos tentativamente identificados por GC×GC/TOFMS com área relativa superior a 1% para três bio-óleos gerados por pirólise rápida em reator BFB: *Eucalyptus sp*, *Picea abies* e CP # 3. Os compostos para os quais não foi encontrado o valor do índice de retenção linear com temperatura programada foram identificados com base apenas na similaridade espectral, levando-se em conta também o posicionamento dos mesmos

no espaço cromatográfico bidimensional. A lista completa dos compostos tentativamente identificados nas três amostras consta dos anexos, **Tabelas 12, 13 e 14**.

Tabela 9: Compostos tentativamente identificados por GC×GC/TOFMS nos bio-óleos obtidos por pirólise em reator BFB dos resíduos de *Eucalyptus sp.*, *Picea abies* e *Picea abies* mediante uso de catalisador (CP #3) com percentagem de área cromatográfica relativa superior a 1%. As condições cromatográficas estão descritas no item 3.7.

	Composto	<i>Eucalyptus sp.</i>		<i>Picea abies</i>		CP #3		LTPRI (Ref)
		Área (%)	LTPRI	Área (%)	LTPRI	Área (%)	LTPRI	
1	hidróxi-butanona	-	-	1,1	se	-	-	-
2	tolueno	-	-	3,3	785	2,9	785	784 ¹⁴⁰
3	amida monossubstituída	1,4	se	1,8	se	-	-	-
4	propanodiol	1,5	se	2,2	se	-	-	-
5	2-ciclopentenona-1	1,6	838	1,6	838	10,1	838	835 ¹⁴¹
6	2-furancarboxaldeído (furfural)	4,1	838	4,1	838	1,9	838	839 ¹¹³
7	p-xileno	-	-	2,4	869	7,4	869	869 ¹¹⁷
8	o-xileno	-	-	-	-	1,1	900	898 ¹⁴¹
9	C ₅ ácido carboxílico	1,0	se	-	-	-	-	-
10	furanona	9,4	se	9,8	se	-	-	-
11	2-metil-2- ciclopenten-1-ona	-	-	-	-	1,5	915	920 ¹¹⁹
12	2-hidróxi-2- ciclopenten-1-ona	4,2	930	4,2	930	-	-	926 ¹⁴²
13	5-metil-2(5H)- furanona	2,8	se	-	-	-	-	-
14	1-etil-4-metil- benzeno	-	-	-	-	1,3	965	962 ¹⁴³
15	fenol	1,3	985	-	-	5,6	985	980 ¹¹⁷
16	3-metil-2(5H)- furanona	-	-	1,2	985	-	-	989 ¹⁴⁴
17	nitrogenado	5,9	se	2,7	se	-	-	-
18	2-hidroxi-3-metil-2-	1,0	1033	-	-	-	-	1036 ¹¹⁹

	ciclopentenona-1							
--	------------------	--	--	--	--	--	--	--

Tabela 9: (cont.)

	Composto	<i>Eucalyptus sp.</i>		<i>Picea abies</i>		CP #3		LTPRI (Ref)
		Área (%)	LTPRI	Área (%)	LTPRI	Área (%)	LTPRI	
19	1,2,3-trimetil-benzeno	-	-	-	-	2,2	995	996 ¹⁴⁵
20	benzofurano	-	-	-	-	1,3	1000	996 ¹⁴⁶
21	indano	-	-	-	-	2,1	1038	1036 ¹⁴⁶
22	4-metil-2(5H)-furanona	1,4	1054	2,0	1054	-	-	1052 ¹⁴²
23	2-metil-fenol	-	-	-	-	1,8	1058	1055 ¹⁴⁶
24	(3 ou 4) metil-fenol	-	-	1,0	1079	2,4	1079	1077 ^{121/118}
25	5-metil-2,3-diidro-1H-indeno	-	-	-	-	1,0	1140.7	1137 ¹⁴³
26	C ₁ indeno	-	-	-	-	2,6	<i>se</i>	-
27	2-metóxi-fenol (guaiacol)	1,8	1092	9,1	1092	2,4	1092	1092 ¹²²
28	2-metil-benzo furano	-	-	-	-	1,7	1111	1109 ¹⁴⁶
29	(hidróxi-metil-di-hidro)-furanona	1,3	<i>se</i>	-	-	-	-	-
30	2,5-dimetil-fenol	-	-	-	-	1,9	1152	1151 ¹⁴⁶
31	C ₂ indeno	-	-	-	-	1,3	<i>se</i>	-
32	naftaleno	-	-	-	-	3,4	1181	1180 ¹⁴⁷
33	2-metóxi-4-metil-fenol	1,0	1193	5,6	1193	3,5	1193	1193 ¹²³
34	benzenodiol	2,1	<i>se</i>	-	-	-	-	-
35	C ₁ - hidróxi-furan carboxaldeído	1.3	<i>se</i>	-	-	-	-	-
36	4-etil-2-metóxi-fenol	-	-	2,7	1281	2,6	1281	1282 ¹²⁴
37	2-metil-naftaleno	-	-	-	-	2,2	1292	1290 ¹⁴⁸
38	C ₃ metóxi-fenol			1,2	<i>se</i>	1,3	<i>se</i>	-
39	2,6-dimetóxi-fenol (siringol)	2,7	1354	-	-	-	-	1357 ¹²²

Tabela 9: (cont.)

	Composto	<i>Eucalyptus sp.</i>		<i>Picea abies</i>		CP #3		LTPRI (Ref)
		Área (%)	LTPRI	Área (%)	LTPRI	Área (%)	LTPRI	
40	2-metóxi-4-(2-propenil) fenol (eugenol)	-	-	-	-	1,4	1358	1358 ¹⁴⁹
41	2,6-dimetil-naftaleno	-	-	-	-	1,6	1400	1400 ¹⁵⁰
42	4-hidróxi-3-metóxi-benzaldeído (vanilina)	-	-	2,3	1400	1,6	1400	1400 ¹⁵¹
43	2-metóxi-4-(1-propenil)-fenol	-	-	3,4	1450	1,5	1450	1449 ¹⁵²
44	trimetóxi-benzeno	1,7	<i>se</i>	-	-	-	-	-
45	anidro-glucopirranose (levoglucosano)	-		2,2	<i>se</i>	1,6	<i>se</i>	-
46	açúcar	1,2	<i>se</i>	-	-	-	-	-
47	açúcar	2,8	<i>se</i>	-	-	-	-	-
48	(hidróxi-metóxi-fenil)-etanona	-	-	3,0	<i>se</i>	-	-	-
49	(hidróxi-metóxi-fenil)-propanona	-	-	2,6	<i>se</i>	1,0	-	-
50	1-(3,4-dimetóxi-fenil)-etanona	1,3	1567	-	-	-	-	1564 ¹²²
51	4-hidróxi-3,5-dimetóxi-benzaldeído	2,4	<i>se</i>	-	-	-	-	-
52	1-(4-hidróxi-3,5-dimetóxi-fenil)-etanona	1,2	1735	-	-	-	-	1740 ¹⁵³
Classe de compostos majoritários		percentagem de área total detectada correspondente (%)						
cetonas		35,9		33,5		17,0		
fenóis		15,3		27,0		29,0		
hidrocarbonetos		0,5		5,6		35,0		
aldeídos		10,0		7,4		4,4		

(-) Composto não identificado ou com área relativa inferior a 1%; *se* – identificado por similaridade espectral; LTPRI_(Ref): Índice de retenção linear com temperatura programada obtido da literatura; LTPRI: Índice de retenção linear com temperatura programada obtido experimentalmente; C_x – cadeia carbônica com x carbonos. **Em negrito estão os compostos com percentagem de área relativa superior a 5%**

A presença do levoglucosano foi observada nos bio-óleos obtidos das pirólises não catalíticas em estudo, correspondendo a 0,7% do percentual relativo de área cromatográfica para o bio-óleo de eucalipto, 2,2% para o bio-óleo de abeto da Noruega. No entanto, muitos autores o citam como composto majoritário nos bio-óleos originários de pirólises rápidas não catalíticas de materiais lignocelulósicos utilizando reatores de leito fluidizado, sendo obtidos com percentagens de 18 a 33 m/m%.^{27,135,136} As baixas percentagem aqui obtidas para este composto podem ser explicadas devido à alta solubilidade do levoglucosano em água, fazendo com que este fique retido na fase aquosa do bio-óleo, a qual não foi considerada no escopo deste trabalho. Conforme mostrado no item 3.4.2 desta dissertação, a água gerada durante o processo de pirólise rápida em BFB é separada do bio-óleo no condensador que utiliza serpentinas de água a temperatura ambiente (condensador 1). Os vapores que não condensam nesta primeira etapa, seguem para o precipitador eletrostático onde praticamente nenhuma água é obtida, apenas óleo, o qual foi alvo de estudo desta dissertação. *Bennett et al*¹³⁵ estudaram um processo para extração do levoglucosano do bio-óleo, o qual utiliza água como agente extrator. Além disto, este composto possui baixa solubilidade em diclorometano (solvente utilizado para as análises). *Tessarolo et al.*¹⁵⁴, por exemplo, analisaram os bio-óleos obtidos a partir da pirólise rápida de madeira de pinho e resíduo do fruto de dendê utilizando GC×GC/TOFMS, obtendo como compostos majoritários o levoglucosano e o fenol, respectivamente. Este resultado se explica, pois, na análise realizada por estes autores, a fase aquosa e oleosa dos bio-óleos foram misturadas, solubilizadas em diclorometano e analisadas como um todo. Este procedimento, apesar de válido, implica em algumas questões práticas como a injeção de certa quantidade de água no cromatógrafo, o que pode comprometer tanto a análise, quando as colunas cromatográficas e/ou detector.

Os trabalhos anteriormente citados (*Faccini*¹¹⁰ e *Tessarolo*¹⁵⁴) fizeram a comparação das técnicas cromatográficas em termos de números de compostos detectados para amostras de bio-óleo de madeira (eucalipto e *Pinus*, respectivamente), sendo possível observar aumentos de até sete vezes nestes números, quando a técnica bidimensional foi utilizada.¹⁵⁴ Outros autores também seguiram esta mesma linha, demonstrando a eficiência muito superior

da técnica bidimensional frente a monodimensional não somente para os bio-óleos de várias biomassas, como para outras matrizes complexas.^{14,35,83,100} Desta forma, é inegável que a cromatografia gasosa bidimensional tem papel fundamental para a caracterização mais eficiente e detalhada dos compostos presentes em bio-óleos complexos, sendo importante para determinar tanto compostos de interesse industrial, quanto compostos que possam ser nocivos à saúde humana e que, conseqüentemente, devem ser evitados.

Na tabela a seguir (**Tabela 10**) são mostrados o número total de compostos detectados, excluindo-se sangria de coluna e picos do solvente, bem como o total de compostos tentativamente identificados através da comparação dos espectros de massas e dos índices de retenção de van den Dool e Kratz de cada componente dos bio-óleos em análise com dados de literatura. Além disto, os percentuais de áreas cromatográficas relativas correspondentes aos componentes tentativamente identificados também são apresentados.

Tabela 10: Total de picos cromatográficos detectados e tentativamente identificados através de GC×GC/TOFMS para os bio-óleos resultantes de pirólise de *Eucalyptus sp.*, *Picea abies* sem o uso de catalisador e para *Picea abies* com o emprego de catalisador (CP #3), obtidos em reator BFB. As condições cromatográficas encontram-se descritas no item 3.7.

	<i>Eucalyptus sp.</i>	<i>Picea abies</i>	CP #3
n° compostos detectados	234	130	237
n° compostos tent. ident.	120	80	111
% área total tent. ident. ^a	86.4	84.3	92.5
% área total tent. ident. ^b	43,4	36,5	16,5
n° de compostos majoritários ^c	24	22	30
% área total correspondente aos compostos majoritários ^a	56,2	68.3	74,0

(a) percentagem de área total detectada que foi tentativamente identificada por LTPRI e/ou similaridade espectral; (b) percentagem de área total detectada que foi tentativamente identificada somente por similaridade espectral; (c) Compostos com área superior a 1%, tent. ident.: tentativamente identificado

Verifica-se que mais do que 84% do total de áreas detectadas foram tentativamente identificadas, seja pela comparação dos índices de retenção e dos espectros de massa ou apenas por similaridade espectral, tendo como base dados da literatura científica, mostrando

que parte significativa da amostra pode ser elucidada. Relativamente aos processos de pirólise não catalisada é interessante observar a maior complexidade do bio-óleo de resíduo de eucalipto (234 compostos) frente ao bio-óleo de abeto da Noruega (130 compostos), fato que pode estar ligado aos diferentes tipos de lignina presentes nessas biomassas. Da mesma forma, o uso da zeólita ZSM-5 durante a pirólise catalítica do resíduo de *Picea abies* ocasionou a formação de um número muito maior de compostos, sendo observados 130 e 237 compostos para o abeto não catalisado e catalisado (CP #3), respectivamente.

A influência do tipo de biomassa utilizada no processo de pirólise, bem como a ação do catalisador na produção do bio-óleo pode ser melhor visualizada através de diagramas de ápices. Estes gráficos são uma ferramenta, que pode ser aliada aos índices de retenção e espectros de massas para identificação mais clara dos compostos, uma vez que somente os compostos tentativamente identificados são considerados, sendo também possível estudar classes de compostos separadamente e de forma mais nítida, para os casos em que a separação no diagrama bidimensional não é suficiente para distinção entre os diferentes grupos químicos. Sendo assim, se um determinado composto se mostra muito distante da estruturação dos demais compostos de seu grupo químico, é possível que a identificação tenha sido feita de forma equivocada. De forma adicional, é possível sobrepor os componentes pertencentes à determinada classe química de diferentes bio-óleos, o que facilita a visualização de semelhanças e dessemelhanças entre bio-óleos de processos distintos (pirólise rápida, lenta ou catalítica) ou de vários tipos de biomassa.³⁵ Assim sendo, algumas comparações foram realizadas, conforme procedimento descrito no item 3.7.1.

A classe dos fenóis tentativamente identificados aparece como a segunda mais abundante nestes bio-óleos, correspondendo a 15,3% para o bio-óleo de eucalipto e 27,0% para o bio-óleo de abeto da Noruega e 29,0% para o bio-óleo de abeto da pirólise catalítica da área total detectada. A figura a seguir (**Figura 20**) evidencia as diferenças de composição relativa a estes compostos nos bio-óleos da pirólise não catalítica, quando o tipo de biomassa é modificada (*Picea abies*, *gimnosperma* e *Eucalyptus sp.*, *angiosperma*).

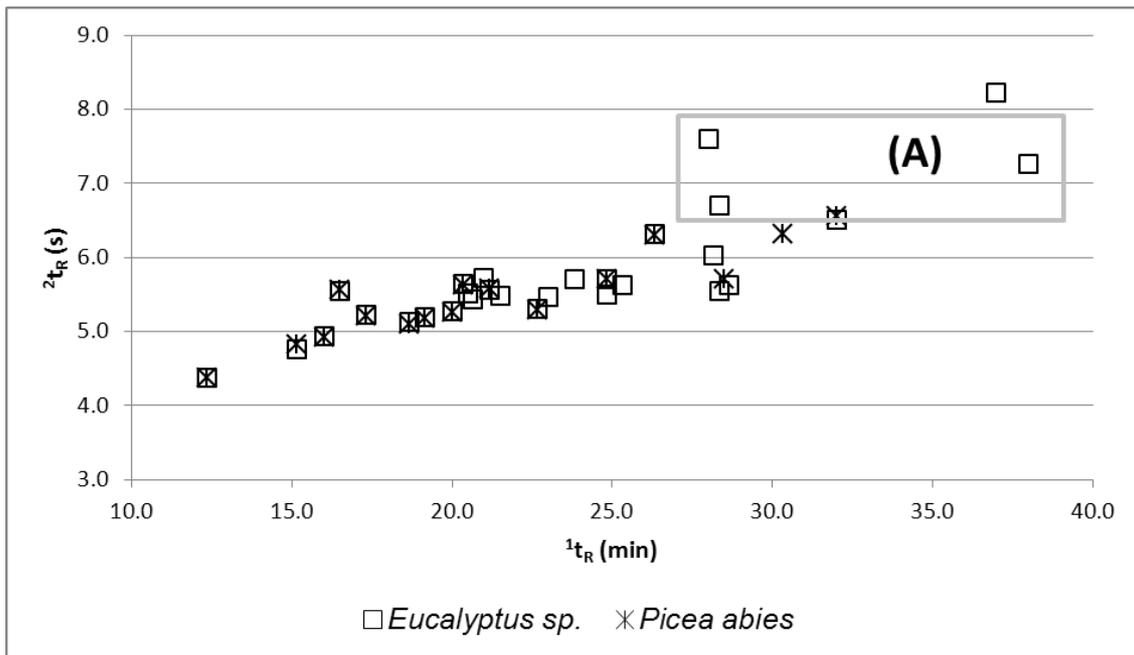


Figura 20: Distribuição dos fenóis tentativamente identificados por GC×GC/TOFMS no espaço cromatográfico bidimensional para as amostras de bio-óleo de *Eucalyptus sp* (*angiosperma*) e *Picea abies* (*gimnosperma*) obtidos por pirólise não catalítica. As condições cromatográficas estão descritas no item 3.7

Os compostos que estão destacados pelo retângulo (A) no diagrama correspondem aos derivados dimetoxilados do momômero siringila resultantes da degradação térmica da lignina tipo GS, que está presente apenas na estrutura da lignina das madeiras de folhosas, como é o caso do eucalipto.^{3,25,26} Dentre eles, destaca-se o siringol com área percentual relativa de 2,7% da área total detectada. No trabalho apresentado por Faccini¹¹⁰, o siringol foi o composto majoritário para o bio-óleo de eucalipto quando taxas mais lentas de aquecimento foram usadas, correspondendo a 15,6% da área total detectada. O siringol e seus derivados têm sido utilizados na indústria alimentícia na produção de aromas e aditivos para alimentos, de forma a conferir o aroma característico do processo de defumação de alimentos, em especial, para sopas e carnes. O siringol ainda possui propriedades antioxidantes, antibacterianas e tem sido empregado na indústria farmacêutica devido a sua ação anti-fúngica. Nas **Figuras 21 e 22** é distribuição estruturada dos compostos fenólicos no espaço cromatográfico para os bio-óleos de *Eucalyptus sp* e *Picea abies* proveniente de pirólise não catalítica, respectivamente.

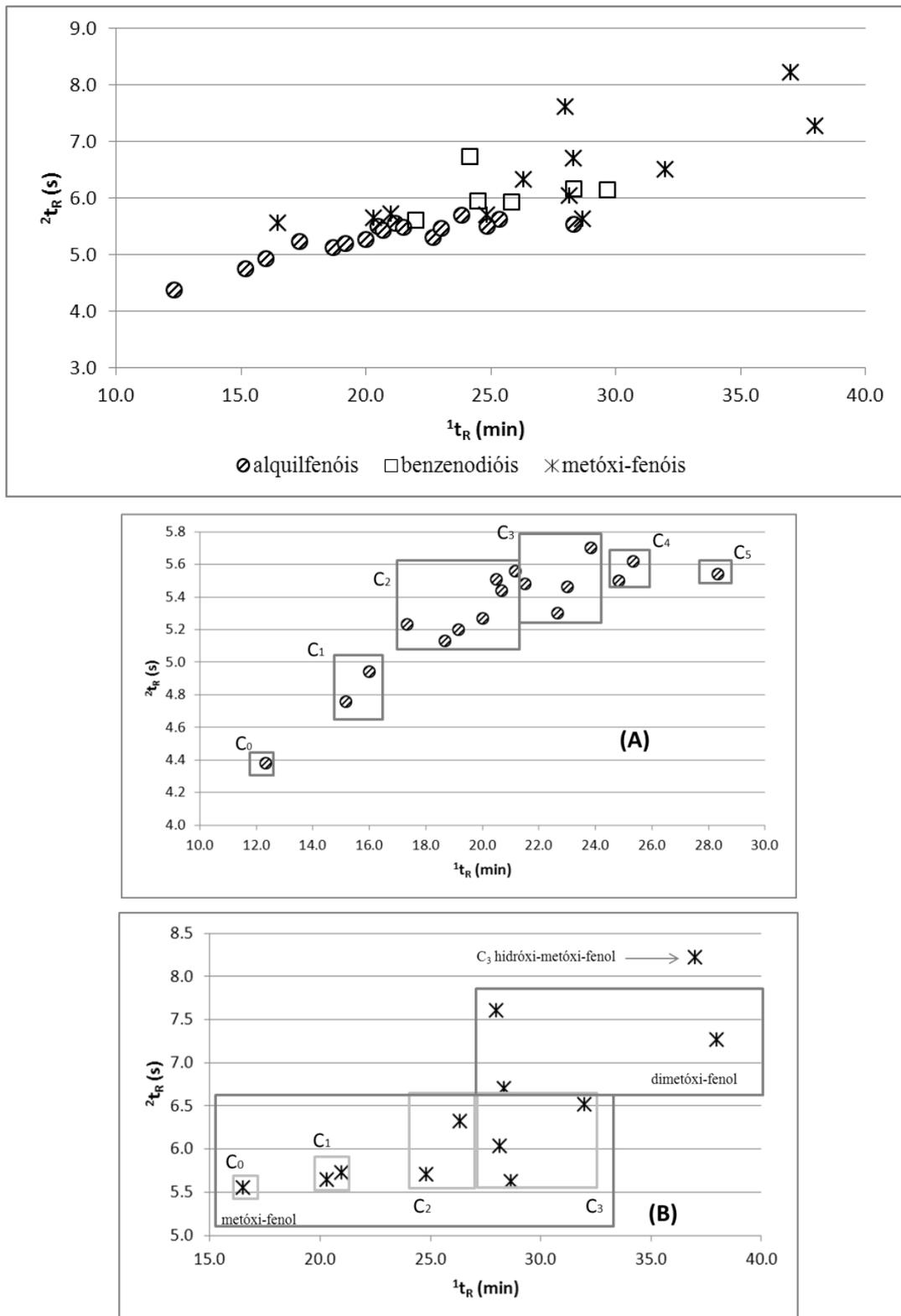


Figura 21: Diagramas de ápices gerados a partir dos dados obtidos por GC×GC/TOFMS para os fenóis tentativamente identificados no **bio-óleo de *Eucalyptus sp.*** e suas respectivas subclasses (A) alquil-fenóis; (B) metóxi-fenóis. C_x, onde x corresponde ao número de átomos de carbonos na cadeia alquílica ligada ao anel aromático. As condições cromatográficas estão descritas no item 3.7.

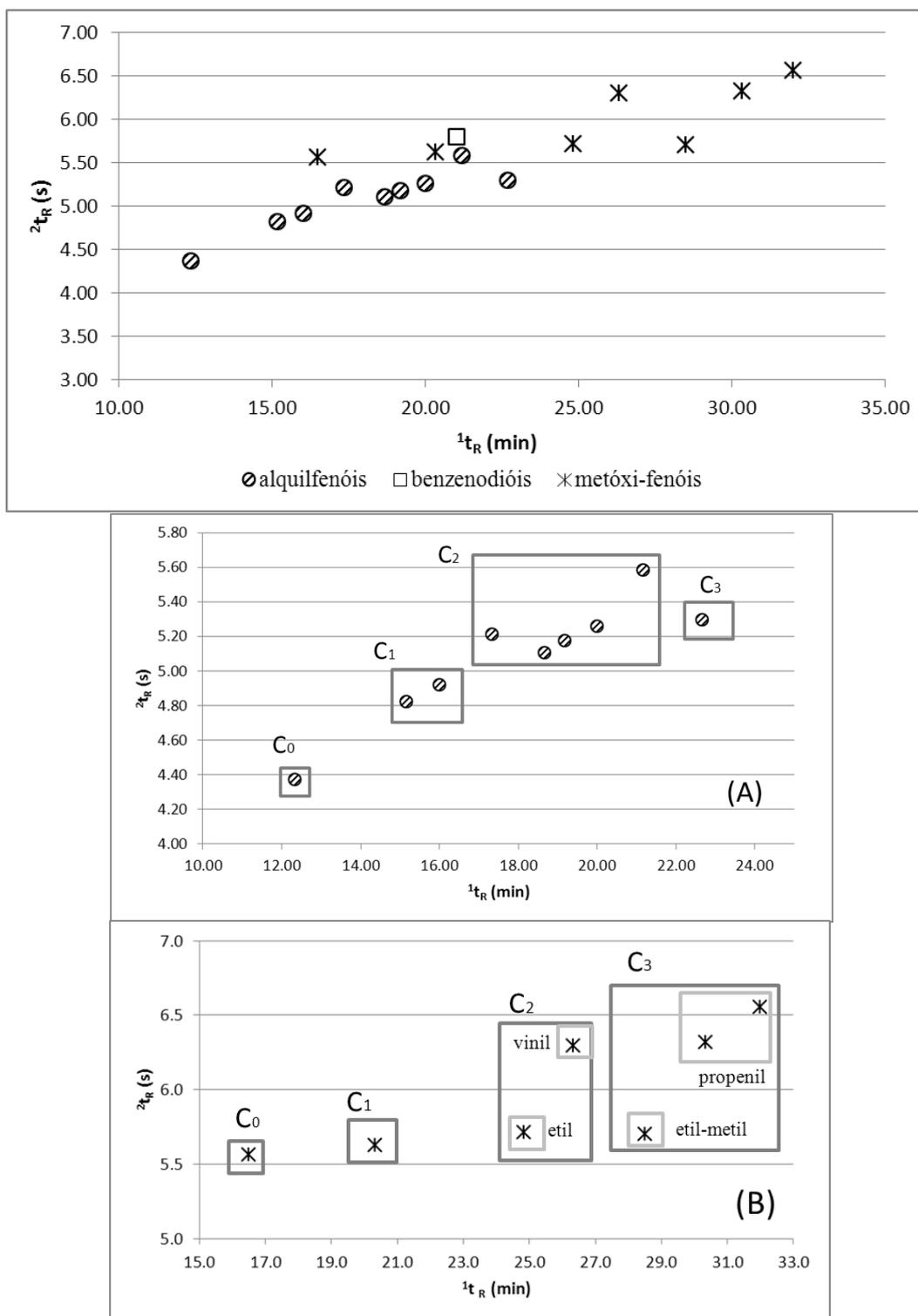


Figura 22: Diagramas de ápices gerados a partir dos dados obtidos por GC×GC/TOFMS para os fenóis tentativamente identificados no **bio-óleo de *Picea abies*** obtido de pirólise não catalítica e suas respectivas subclasses (A) alquil-fenóis; (B) metóxi-fenóis. C_x, onde x corresponde ao número de átomos de carbonos na cadeia alquílica ligada ao anel aromático. As condições cromatográficas estão descritas no item 3.7.

Os bio-óleos que contêm fenóis apresentam potencial para substituição parcial do fenol de origem fóssil para a produção de resinas de fenol-formaldeído, espumas de poliuretano, adesivos, material para isolamento, processamento de borracha, etc.¹⁵⁵ *Effendi et al*¹³¹ estudou a produção das resinas de fenol-formaldeído a partir do pirolisados de madeiras. As resinas são empregadas especialmente na produção de painéis de madeira como MDF (do inglês, *Medium-Density Fiberboard*), OSB (do inglês, *Oriented Strand Board*) e madeira compensada. Neste trabalho de revisão, os autores demonstram que as resinas podem ser obtidas tanto utilizando o bio-óleo bruto, quanto a partir de uma fração enriquecida em fenóis obtida do bio-óleo através de uma condensação fracionada ou processos adicionais, como uma extração com solventes. No entanto, os autores enfatizam que as técnicas abordadas atualmente para produção e fracionamento de fenóis ainda não permitem a substituição integral dos fenóis sintéticos pelos fenóis de origem renovável, sem que haja perda na qualidade das resinas frente às resinas comerciais. Entretanto, os avanços observados na investigação destes autores são grandes, podendo-se substituir aproximadamente 50% dos fenóis sintéticos, obtendo-se resultados equivalentes ou mesmo melhores do que aqueles advindos das resinas comerciais, no que diz respeito às propriedades das resinas produzidas.

Novamente, o efeito causado pelo tipo de biomassa utilizada na composição dos bio-óleos pode ser observado de forma mais clara através do diagrama de ápices construído para as cetonas identificadas tentativamente para os bio-óleos de eucalipto e abeto europeu (**Figura 23**). O somatório das áreas tentativamente identificadas relativas a esta classe de compostos correspondem a uma percentagem de 35,9% e 33% das áreas totais para os bio-óleos de eucalipto e abeto resultante da pirólise não catalisada, respectivamente, sendo esta a classe majoritária em ambas amostras.

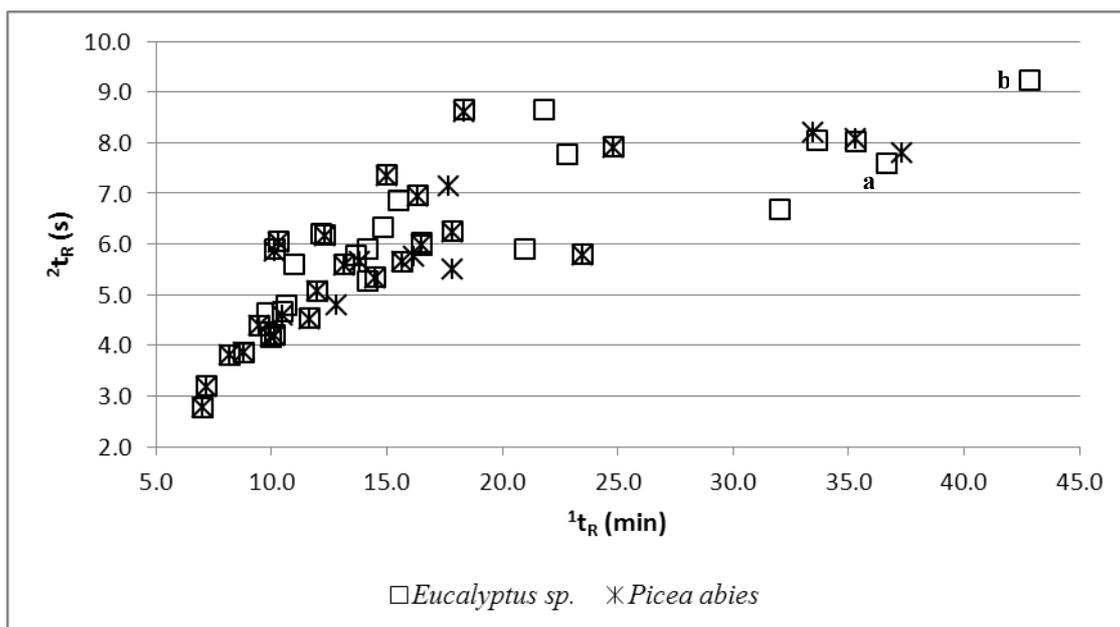


Figura 23: Distribuição das cetonas tentativamente identificadas por GCxGC/TOFMS no espaço cromatográfico bidimensional para as amostras de bio-óleo de *Eucalyptus sp* (*angiosperma*) e *Picea abies* (*gimnosperma*), obtidos por pirólise não catalítica. As condições cromatográficas se encontram descritas no item 3.7.

Os compostos em destaque na **Figura 23** correspondem aos compostos derivados de isômeros do siringol, sendo eles: **(a)** 1-(3,4-dimetóxi-fenil)-etanona, **(b)** 1-(4-hidróxi-3,5-dimetóxi-fenil)-etanona e que foram encontrados apenas no bio-óleo do resíduo de eucalipto, novamente devido à contribuição do monômero siringila da lignina GS.^{3,25,26}

O efeito do catalisador na pirólise de abeto da Noruega também pode ser melhor observado na **Figura 24**, a qual traz o perfil cromatográfico dos hidrocarbonetos presentes nestes bio-óleos, sendo a principal distinção entre eles a presença de um grande número de hidrocarbonetos aromáticos, quando o catalisador foi utilizado. Na amostra proveniente de pirólise catalítica (CP #3), os hidrocarbonetos correspondem a 35% do total de área detectada, enquanto que na amostra oriunda de pirólise não catalítica, este valor corresponde a 5,6%. A presença majoritária destes hidrocarbonetos fornece uma indicação do potencial do bio-óleo CP #3 para a produção de combustíveis ou para a adição deste em combustíveis já existentes como o bioetanol e a gasolina, por exemplo.

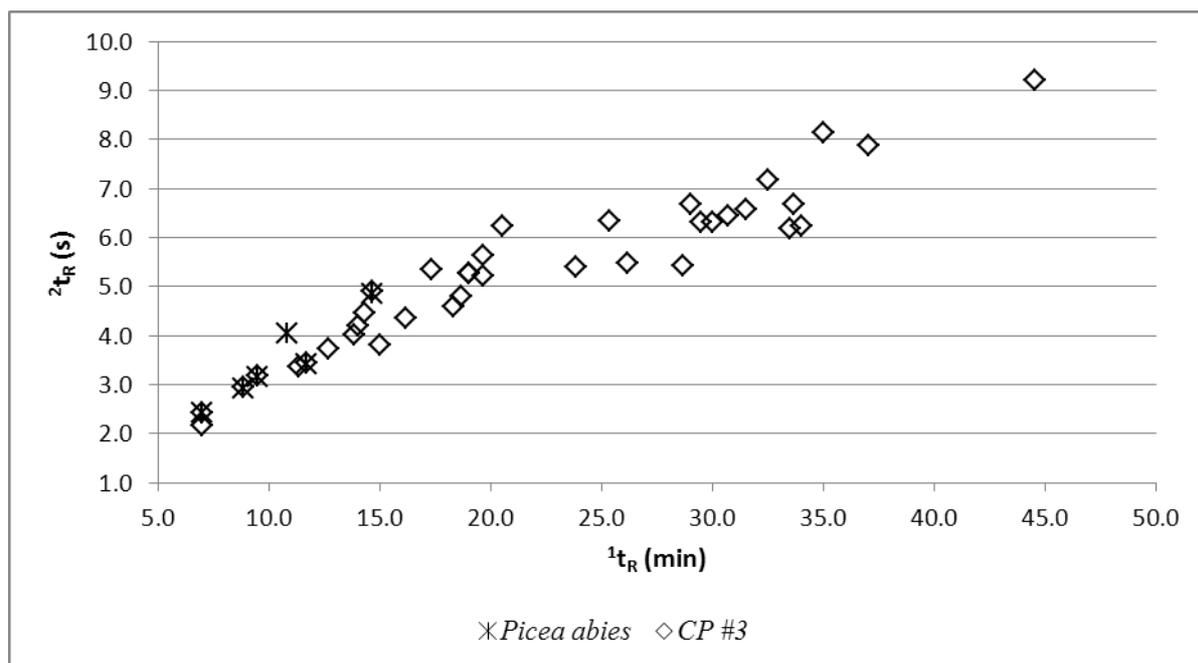


Figura 24: Diagrama de ápices dos hidrocarbonetos majoritários tentativamente identificados por GC×GC/TOFMS nos bio-óleos de *Picea abies* (*gimnosperma*) obtidos em pirólises com (*Picea abies*) e sem catalisador (CP #3). As condições cromatográficas encontram-se descritas no item 3.7.

Na amostra de bio-óleo de *Picea abies* que foi obtida sem o uso de catalisador durante a pirólise são observados apenas hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos de menor cadeia molecular, de baixa polaridade e, portanto, com ponto de ebulição mais baixo. Por outro lado, o bio-óleo CP #3 apresentou uma diversificação de estruturas moleculares, desde hidrocarbonetos insaturados, monoaromáticos e poliaromáticos, conforme pode ser melhor visualizado na **Figura 25**. Dentre os compostos aromáticos, os xilenos (*orto* e *para*) foram os mais abundantes com percentagem de área relativa tentativamente identificada de 8,5% da área total detectada e 24,4% da área correspondente aos hidrocarbonetos tentativamente identificados. Estes compostos são importantes, pois, estão entre os compostos mais utilizados pela indústria petroquímica, juntamente com benzeno, tolueno, etileno e propileno.³

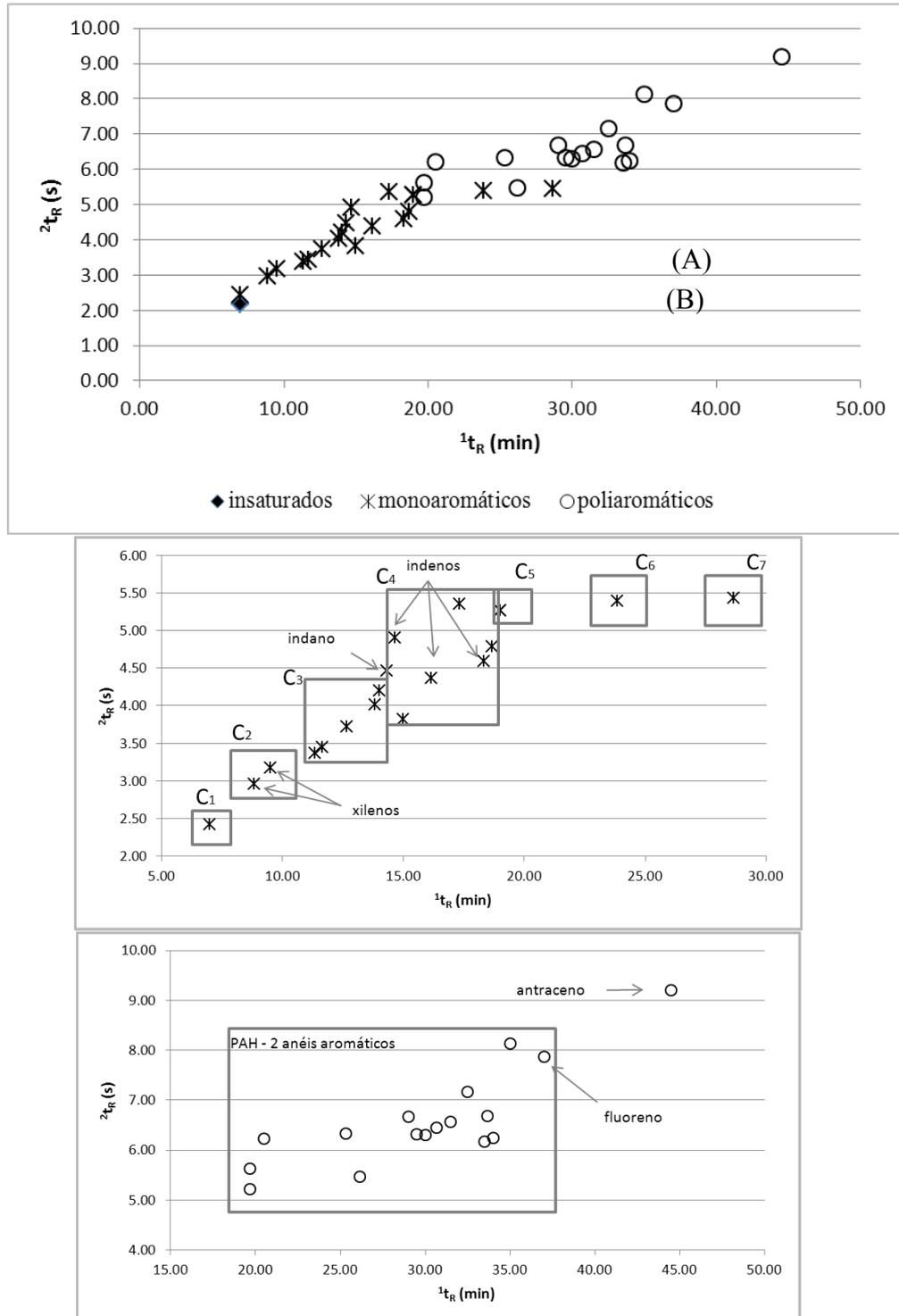


Figura 25: Diagrama de ápices gerado a partir dos dados obtidos por GC×GC/TOFMS para os hidrocarbonetos insaturados e aromáticos tentativamente identificados no **bio-óleo de *Picea abies* produzido por pirólise catalítica (CP #3)** e suas respectivas subclasses (A) monoaromáticos; (B) poliaromáticos. Cx, onde x corresponde ao número de átomos de carbonos na cadeia alquílica ligada ao anel aromático. As condições cromatográficas empregadas estão descritas no item 3.7.

Carlson *et al.*⁹⁰ reportaram a pirólise catalítica de um composto modelo de biomassa (furano) utilizando a ZSM-5 como catalisador, obtendo rendimentos de 20 a 30% de compostos hidrocarbonetos aromáticos. Quando a madeira de *Pinus (gimnosperma)* foi utilizada com velocidade espacial horária (WHSV) baixa de 0,5 h⁻¹ (maior proporção de catalisador) a 600°C, o rendimento em hidrocarbonetos aromáticos foi de 14%. Os autores concluíram que tanto a temperatura de pirólise, quanto a velocidade espacial horária utilizada podem ser usadas para controlar o rendimento e a seletividade de compostos aromáticos. No caso de WHSV baixas (0,1 h⁻¹), a formação de compostos monoaromáticos mais valiosos (semelhantes aqueles presentes em combustíveis) é favorecida, enquanto que a formação de PAH é diminuída. O mesmo ocorre para temperaturas de pirólise mais baixas (< 600°C).

No caso do bio-óleo aqui em estudo obtido por pirólise catalítica (CP #3), a WHSV utilizada foi de 2,3 h⁻¹ e a temperatura de pirólise de 500°C, sendo possível observar que este ainda apresenta uma grande quantidade de compostos oxigenados como fenóis, cetonas, aldeídos, álcoois e ésteres (57% em área cromatográfica percentual relativa), entretanto este bio-óleo, dentre todos os investigados neste trabalho, se mostra como o mais compatível com os combustíveis em uso na atualidade.

A presença de hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH, do inglês, *polycyclic aromatic hydrocarbon*) em sua composição causa preocupação, visto que alguns destes compostos podem ser altamente carcinogênicos, segundo dados da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA, do inglês, *Environmental Protection Agency of the United States*). Nesta amostra, foram tentativamente identificados dois PAH - fluoreno e antraceno - os quais estão entre os 17 listados pela US-EPA como prioritários. As razões para que estes PAH se encontrem nesta lista são, entre outras, por serem mais danosos à saúde humana em comparação com outros PAH e por serem mais comumente encontrados e em concentrações mais elevadas em ambientes contaminados. Contudo, estes compostos encontrados na amostra em estudo não são considerados cancerígenos, embora causem danos.⁶¹

Conforme dito no item 2.2 existe a possibilidade de formação, ainda que pequena, de dioxinas durante os processos de pirólise mesmo em processos não catalisados e a presença de PAH no bio-óleo produzido a partir da pirólise catalítica de serragem de *Picea abies*, pode contribuir de maneira mais significativa para a formação destes compostos. No entanto, é relevante mencionar que a cuidadosa escolha de tecnologias modernas no que diz respeito ao design do processo, condições de operação, carga de biomassa, fluxo de gases, turbulência, temperatura, concentração de oxigênio, etc, pode auxiliar na minimização e/ou eliminação da possibilidade de formação de dioxinas durante processos de combustão.¹⁵⁶ Desta forma,

segundo *Carlson et al.*⁹⁰ uma das opções para a diminuição da produção destes compostos poliaromáticos é a diminuição da WHSV para valores próximos a 0,1 h⁻¹.

Araújo et al.⁸³, em um estudo recente, investigaram a formação de PAH nos voláteis liberados durante a produção do bio-piche (obtido por destilação do bio-óleo produzido por pirólise lenta de *Eucalyptus sp.*), bem como nos revestimentos de poliuretano que são produzidos posteriormente a partir do bio-piche. Os autores concluem que os hidrocarbonetos aromáticos presentes tanto no bio-piche, quanto nos revestimentos derivados deste, são compostos monoaromáticos de baixa toxicidade, derivados de fenóis e que, portanto, o bio-piche pode ser usado como precursor para polímeros.

É importante destacar uma outra vantagem do emprego da GC×GC/TOFMS, que é o uso do software ChromaTOF versão 3.32 da LECO que emprega automaticamente a ferramenta de deconvolução espectral durante o tratamento dos dados, visto que esta permite a separação entre dois ou mais compostos parcialmente co-eluídos, mas com diferentes espectros de massa. Isto se deve ao fato de o detector de espectrometria de massas por tempo de voo assegurar uma razão massa/carga constante para os íons ao longo da aquisição de dados sobre o pico cromatográfico.⁸³ Desta forma, mesmo compostos que co-eluem total ou parcialmente em GC×GC nas duas dimensões podem ser identificados e quantificados separadamente. A **Tabela 11** traz o número de compostos co-eluídos na ¹D ou em ambas as dimensões e que puderam ser identificados para as três amostras em estudo.

*Faccini*¹¹⁰ demonstrou que, apesar das otimizações feitas para a análise monodimensional, não foi possível evitar algumas co-eluições, em especial no bio-óleo do resíduo do lodo de estação de tratamento de efluentes de fábrica de celulose e papel. Este fato foi evidenciado pelo grande número de compostos majoritários tentativamente identificados por 1D-GC/qMS (34 picos) em comparação aos obtidos por GC×GC/TOFMS (17 picos). Estas co-eluições foram, em grande parte, solucionadas com o uso da cromatografia bidimensional abrangente, devido à separação por polaridade proporcionada pela coluna da segunda dimensão, demonstrando a grande vantagem dessa técnica em comparação à monodimensional. Contudo, para algumas destas co-eluições, foi estritamente necessária a deconvolução espectral para que se efetivasse a separação de componentes que co-eluíram em ambas as dimensões cromatográficas.

Tabela 11: Total de picos cromatográficos co-eluídos na primeira dimensão (¹D) ou em ambas as dimensões cromatográficas e que foram separados na segunda dimensão (²D) e por deconvolução espectral, correspondentes às análises cromatográficas realizadas com bio-óleos de serragem de *Eucalyptus sp.*, *Picea abies* e também com serragem de *Picea abies* a partir de pirólise catalítica (CP #3)

	<i>Eucalyptus sp.</i>	<i>Picea abies</i>	CAT 3
n° de compostos co-eluídos na ¹ D	54	34	45
% área tentativamente identificada *	38,1	44,5	48,7

*percentagem de área tentativamente identificada relativa aos compostos co-eluídos

Alguns exemplos que ilustram a separação dos compostos na segunda dimensão e a vantagem de se utilizar a deconvolução espectral para os três bio-óleos estudados (bio-óleos de *Eucalyptus sp.*, de *Picea abies* e de *Picea abies*, a partir de pirólise catalítica, CP #3) são apresentados a seguir.

Um exemplo importante de resolução de picos co-eluídos na ¹D e parcialmente co-eluídos na ²D encontra-se no bio-óleo de *Eucalyptus sp.* obtido por pirólise rápida em reator BFB e diz respeito aos compostos furfural, com íon molecular 96, (traço vermelho, LTPRI experimental de 838 e da literatura 839¹¹³), e 2-ciclopentenona-1 com íon molecular 82 (traço verde, LTPRI experimental de 838 e da literatura 835¹⁴¹) apresentados na **Figura 26**. Neste caso, a 2-ciclopentenona-1 (traço verde) é separada do furfural pela seletividade da fase estacionária da ²D, já que esta cetona cíclica apresenta maior afinidade pela fase estacionária da ²D do que o furfural.

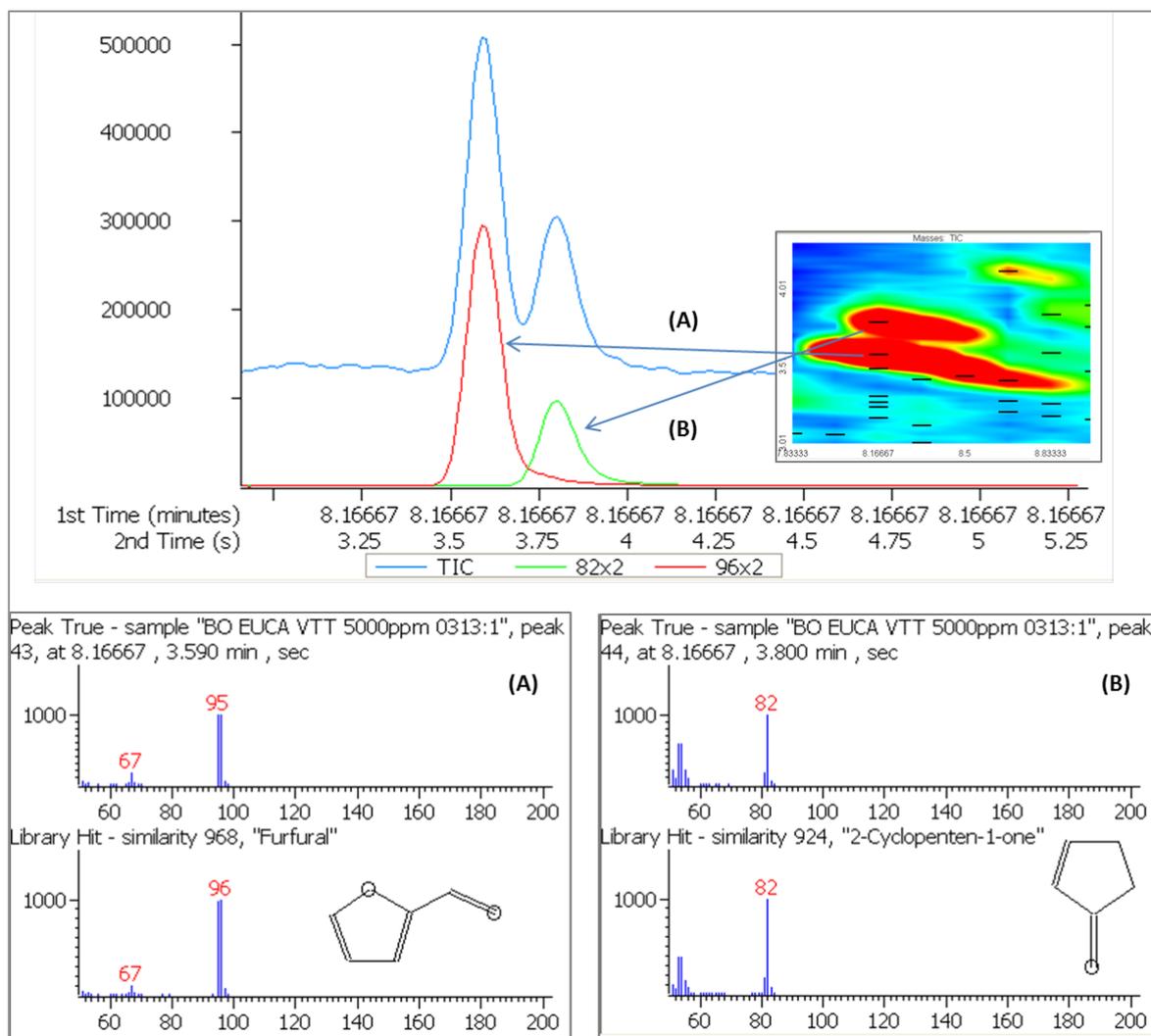


Figura 26: Deconvolução dos picos cromatográficos correspondentes a ciclopentanona-2 e ao furfural, que co-eluem na primeira dimensão cromatográfica ($t_R=8,167$ min) no **bio-óleo de *Eucalyptus sp.*, obtido via pirólise BFB**. Os picos modulados representados pelas linhas vermelha e verde correspondem: **(A)** à corrente iônica devida ao íon **96** do furfural ($t_R=3,590$ s, linha vermelha), **(B)** à corrente iônica devida ao íon **82** da ciclopentanona-2 ($t_R=3,800$ s, linha verde). Na parte inferior da figura estão os espectros de massa correspondentes obtidos e também aqueles fornecidos pela biblioteca NIST. As condições cromatográficas empregadas encontram-se descritas no item 3.7.

Casos de co-eluições resolvidas pelo emprego da coluna da segunda dimensão também puderam ser observados para o bio-óleo obtido da pirólise catalítica realizada com serragem de *Picea abies* (CP #3). A **Figura 27** apresenta o caso dos compostos naftaleno (traço verde, LTPRI experimental de 1181 e da literatura de 1180¹⁴⁷) e 2,3-dimetil-fenol (traço vermelho, LTPRI experimental de 1181,5 e da literatura de 1181¹⁴⁶) que co-eluem na

1D e são separados pela seletividade da 2D . Neste caso, o naftaleno interage mais fortemente com a fase estacionária da segunda dimensão, o que possibilita a separação destes dois compostos.

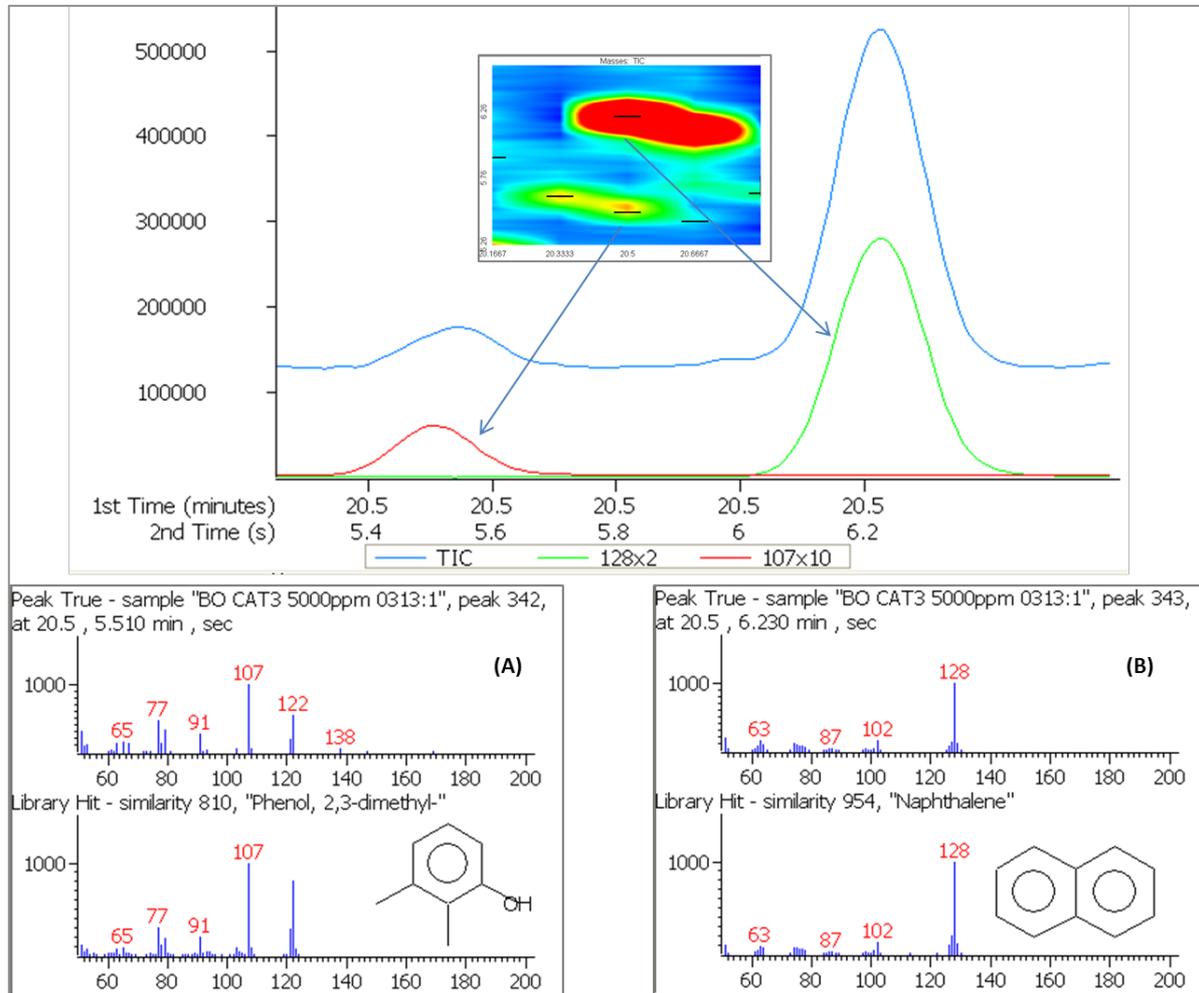


Figura 27: Separação dos picos cromatográficos correspondentes ao 2,3-dimetil-fenol e naftaleno que co-eluem na primeira dimensão cromatográfica ($^1t_R= 20,50$ min), presentes no bio-óleo de *Picea abies* obtido via pirólise BFB com catalisador (CP #3). Os picos modulados (A) e (B) representados pelas linhas vermelha e verde correspondem: (A) à corrente iônica devido ao íon 107 do 2,3-dimetil-fenol ($^2t_R= 5,510$ s, linha vermelha), (B) à corrente iônica devido ao íon 128 do naftaleno ($^2t_R= 6,230$ s, linha verde). Na parte inferior da figura estão os espectros de massa correspondentes obtidos e também aqueles fornecidos pela biblioteca NIST. Condições cromatográficas descritas no item 3.7.

Para o bio-óleo de serragem de *Picea abies* obtido por pirólise não catalisada a ferramenta de deconvolução espectral foi especialmente importante, pois, auxiliou no melhor

entendimento do perfil cromatográfico, conforme mencionado anteriormente. Um dos casos mais importantes ocorreu para o 2-metóxi-fenol (LTPRI experimental de 1192 e da literatura 1191¹¹³) identificado por GC/qMS como o segundo mais abundante neste bio-óleo, mas que em realidade co-elui na primeira dimensão ($^1t_R = 16,50$ min) com duas cetonas identificadas por similaridade espectral (dimetil-hidróxi-furanona e furil-hidróxi-etanona) (**Figura 28**).

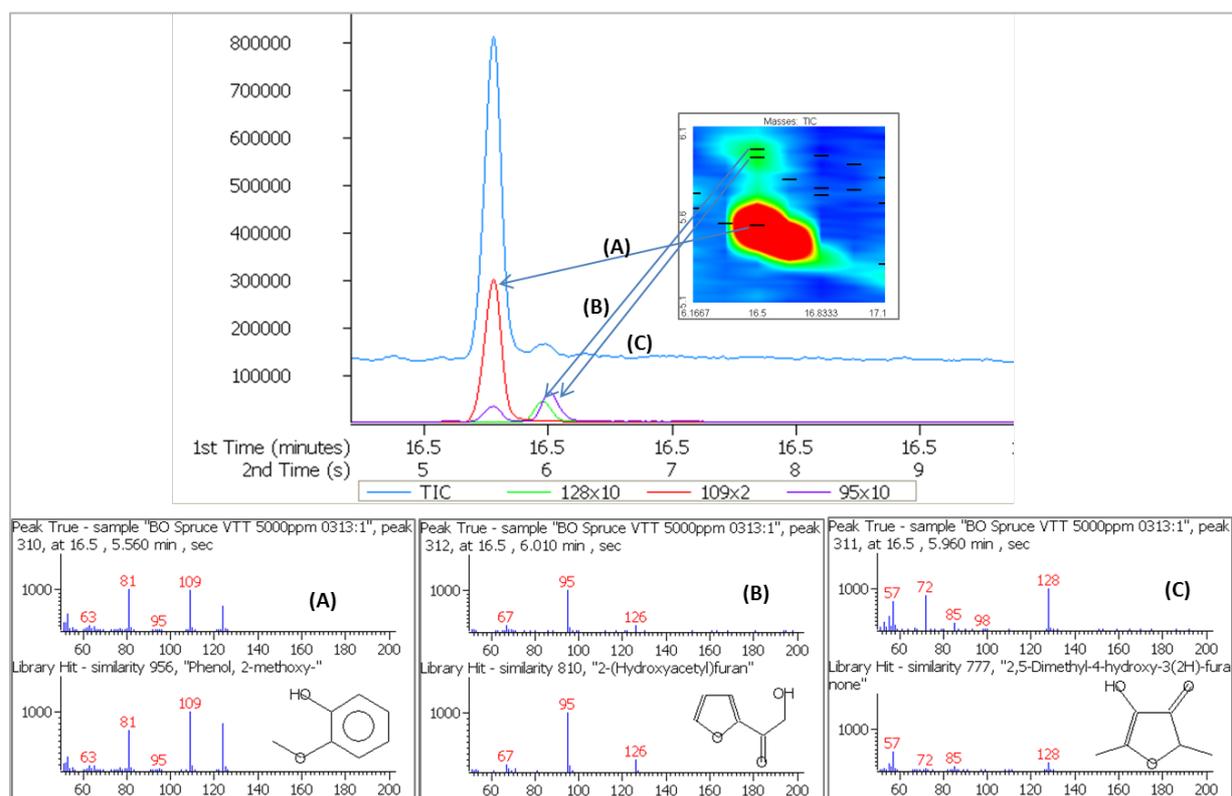


Figura 28: Separação dos picos cromatográficos correspondentes ao 2-metóxi-fenol, furil-hidróxi-etanona e dimetil-hidróxi-furanona que co-eluem na primeira dimensão cromatográfica ($^1t_R = 16,50$ min), presentes no bio-óleo de *Picea abies* obtido via pirólise **BFB sem catalisador**. Os picos modulados (A), (B) e (C) representados pelas linhas vermelha, verde e roxa correspondem: (A) à corrente iônica devido ao íon 109 do 2-dimetóxi-fenol ($^2t_R = 5,560$ s, linha vermelha), (B) à corrente iônica devido ao íon 95 ($^2t_R = 6,010$ s, linha verde) e (C) à corrente iônica devido ao íon 128 ($^2t_R = 5,960$ s, linha roxa). Na parte inferior da figura estão os espectros de massa correspondentes obtidos e também aqueles fornecidos pela biblioteca NIST. Condições cromatográficas descritas no item 3.7.

Outro caso de co-eluição digna de atenção ocorreu entre fenol (traço verde, LTPRI experimental de 985 e da literatura de 981¹⁵⁷) e o 3-metil-2(5H)-furanona (traço vermelho,

LTPRI experimental de 985 e da literatura de 989¹⁴⁴) (**Figura 29**). Os dois compostos co-eluem na primeira dimensão (t_R 12,33 min), porém devido as suas polaridades distintas, puderam ser separados pela segunda dimensão cromatográfica.

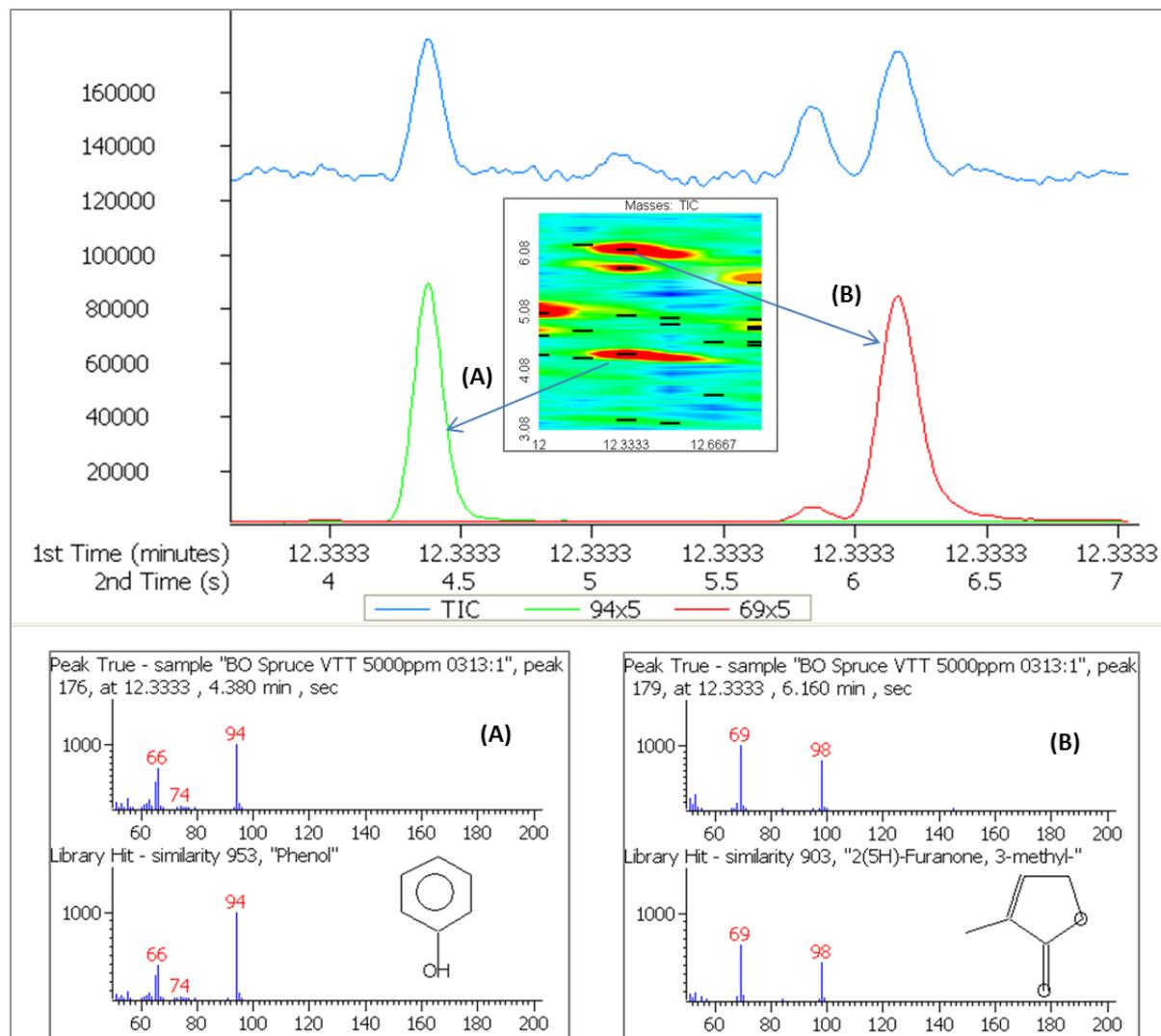


Figura 29: Separação dos picos cromatográficos correspondentes ao fenol e a 3-metil-2(5H)-furanona que co-eluem na primeira dimensão cromatográfica ($t_R= 12,33$ min) e estão presentes no bio-óleo de *Picea abies* obtido via pirólise BFB sem o emprego de catalisador. Os picos modulados (A) e (B) correspondem: (A) à corrente iônica devido ao íon 94 do fenol ($t_R= 4,80$ s, linha verde), (B) à corrente iônica devido ao íon 69 da 3-metil-2(5H)-furanona ($t_R= 6,160$ s, linha vermelha). Na parte inferior da figura estão os espectros de massa correspondentes obtidos experimentalmente e também aqueles fornecidos pela biblioteca NIST. Condições cromatográficas descritas no item 3.7.

RESUMO DOS RESULTADOS

5. RESUMO DE RESULTADOS

- A análise elementar das biomassas, *Eucalyptus sp.* e *Picea abies*, mostrou que existem diferenças sutis entre as mesmas, em especial com relação ao teor de oxigênio que é levemente superior para o *Eucalyptus sp.*
- A análise termogravimétrica foi realizada para a amostra de *Eucalyptus sp.*, onde pode-se notar que até 400°C ocorrem as maiores perdas de massa, somando aproximadamente 77%, e que acima de 700°C já não ocorrem perdas significativas.
- A melhor condição experimental para pirólise de serragem de *Eucalyptus sp.* em reator de leito fixo foi determinada após uma otimização que visou um maior rendimento em bio-óleo, onde foram variados os parâmetros massa de biomassa e temperatura final de pirólise e os demais, vazão de nitrogênio e taxa de aquecimento, permaneceram constantes.
- Os parâmetros da pirólise em leito fixo de serragem de *Eucalyptus sp.* que corresponderam ao maior rendimento em bio-óleo foram: 7 g de biomassa, 550 °C como temperatura final de pirólise, 100°C.min⁻¹, 1 mL.min⁻¹ de N₂. Esta condição foi aplicada em triplicada gerando um rendimento médio de 49% ± 1,3%
- A melhor condição experimental encontrada para a pirólise em leito fixo foi aplicada aos resíduos de *Picea abies*, obtendo-se rendimento médio de 50% ± 5,7% (triplicata).
- Os rendimentos em bio-óleo obtidos em reator de leito fixo, quando foram empregadas as serragens de *Eucalyptus sp.* e de *Picea abies* assemelham-se ao que é reportado na literatura científica para pirólise intermediária (~ 50%)^{9,105} e são superiores ao que é informado para pirólises lentas (~ 30%)^{1,9}
- Pirólise em leito fluidizado borbulhante foi realizada para serragem de *Eucalyptus sp.* obtendo-se rendimentos maiores (67%). Dados deste mesmo tipo de pirólise para serragem de *Picea abies* mostram rendimento similar (70%). Estes resultados mostram-se compatíveis com os reportados na literatura para este tipo de pirólise (~ 75%)^{1,9,10}
- As análises cromatográficas e elementares dos bio-óleos de *Eucalyptus sp.* e *Picea abies* mostraram um produto altamente oxigenado com a presença de classes de compostos como fenóis, cetonas, aldeídos, hidrocarbonetos aromáticos, furanos, entre outras.

- O poder calorífico obtido para o bio-óleo da madeira de eucalipto ($22,4 \text{ MJ.kg}^{-1}$) se mostrou acima dos valores médios citados na literatura para amostras de bio-óleo ($\sim 17 \text{ MJ.kg}^{-1}$)^{1,9,20,106} e acima do valor encontrado para o bio-óleo de *Eucalyptus grandis* produzido por pirólise rápida ($17,3 \text{ MJ.kg}^{-1}$).⁴³

- Na análise monodimensional (GC/qMS), o bio-óleo obtido da pirólise de resíduo de *Picea abies* apresentou compostos fenólicos como classe predominante, tanto na pirólise intermediária (FB, 85,7%), como na pirólise rápida (BFB, 73,0%), sendo o composto majoritário o 4-metil-2-metóxi-fenol (4-metil-guaiacol, 34,7% e 29,8%), seguido do 2-metóxi-fenol (guaiacol, 23,1% e 22,0%). A ausência de derivados do siringol e a presença dos derivados de guaiacol neste bio-óleo demonstra claramente a contribuição do monômero guaiacila das ligninas de madeiras de coníferas, nas quais inexiste o monômero siringila.

- Na análise monodimensional (GC/qMS), o bio-óleo obtido da pirólise de resíduo de *Eucalyptus sp.* apresentou compostos fenólicos como classe predominante, na pirólise intermediária (FB, 61,0%) sendo o 2,6-dimetóxi-fenol, o composto majoritário (14,3%). Por outro lado, as cetonas foram os compostos predominantes (58,0%), sendo a 5-metil-2(5H)-furanona (29,0%), o componente majoritário, quando do emprego da pirólise rápida em reator BFB, onde a transferência de calor para a biomassa é mais efetiva.

- A análise monodimensional (GC/qMS) mostrou que o uso da zeólita ZSM-5 como catalisador nos processos de pirólise rápida de serragem de *Picea abies*, mostrou que ao aumentar-se a quantidade de catalisador, maior é a conversão dos compostos oxigenados (50,7% comparativamente ao 96% anterior) em hidrocarbonetos aromáticos (47,2% comparativamente ao 0% anterior), aumentando-se assim também a viabilidade de uso dos mesmos como combustíveis. Além disto, o rendimento de bio-óleo diminuiu quando a quantidade de catalisador foi aumentada (70% na pirólise sem catalisador e 59% com a maior proporção de catalisador).

- A utilização da cromatografia gasosa bidimensional abrangente tornou possível um conhecimento maior dos compostos presentes em três bio-óleos, apontando co-eluições que poderiam ocorrer em 1D-GC/qMS e, portanto, que poderiam implicar em erros de identificação e quantificação de componentes dos bio-óleos.

- A partir da análise bidimensional, foi possível verificar que a análise cromatográfica monodimensional se mostrou eficiente para avaliar as classes químicas e compostos

majoritários dos bio-óleos, a exceção do bio-óleo de *Picea abies* em leito fluidizado não catalisado, onde a concentração mais baixa da amostra injetada somada as co-eluições que ocorreram neste bio-óleo, foram vitais e ocasionaram a variação da classe de compostos majoritária (fenóis e cetonas para a análise monodimensional e cetonas e fenóis para a análise bidimensional).

- O uso dos diagramas de ápices melhorou a visualização da distribuição organizada de compostos dos bio-óleos em estudo no espaço bidimensional, os quais se mostraram quimicamente assemelhados, facilitando sua identificação, como já havia sido demonstrado em outros trabalhos da literatura para outros bio-óleos. Estes diagramas também facilitaram a observação da diferenciação dos bio-óleos, quando da variação do tipo de biomassa.

- Mais de 84,3% do total de áreas cromatográficas detectadas nos bio-óleos de serragem de *Eucalyptus sp.*, *Picea abies* sem o uso de catalisador e para *Picea abies* com o emprego de catalisador foram tentativamente identificadas por GC×GC/TOFMS, mostrando que parte significativa da amostra pode ser elucidada através de comparação de índices de retenção e espectros de massas, experimentalmente obtidos, com dados da literatura científica

- O bio-óleo de serragem de *Eucalyptus sp.* mostrou-se mais complexo (234 compostos detectados) do que o bio-óleo de serragem de *Picea abies* (129 compostos detectados) obtidos através de pirólise não catalítica em reator BFB, provavelmente devido a maior complexidade da estrutura da lignina presente nessas biomassas.

- O bio-óleo de serragem de *Picea abies* (237 compostos detectados) obtido por pirólise catalítica (CP #3) mostrou-se mais complexo do que o bio-óleo de serragem de *Picea abies* (129 compostos detectados) obtidos através de pirólise não catalítica em reator BFB, devido a ação do catalisador empregado.

- O número de compostos detectados no bio-óleo de serragem de *Picea abies* (237) obtido por pirólise catalítica (CP #3) foi semelhante ao observado para o bio-óleo de *Eucalyptus sp.* (234), embora estes bio-óleos apresentem composições distintas

-A classe dos fenóis aparece como a segunda mais abundante nos bio-óleos de *Eucalyptus sp.* e de abeto da Noruega obtidos por pirólise não catalítica, os quais correspondem a 15,3% e 27% de área percentual relativa total tentativamente identificada, respectivamente.

- A classe das cetonas aparece como a mais abundante nos bio-óleos de *Eucalyptus sp.* e de abeto da Noruega obtidos por pirólise não catalítica, as quais correspondem a 35,9% e 33,5% de área percentual relativa total tentativamente identificada, respectivamente
- A influência do tipo de biomassa (madeira de *gymnosperma* ou de *angiosperma*) utilizada foi verificada pela diversificação de compostos específicos, em especial, pelos derivados de lignina, como os metóxi-fenol e dimetóxi-fenol, cuja presença dos dimetoxi-fenóis só foi observada no bio-óleo de *Eucalyptus sp.*
- Foi verificada a presença de siringol (2,6-dimetóxi-fenol, 2,7% de área percentual tentativamente identificada) e de seu derivado 4-(2-propenil)-2,6-dimetóxi-fenol (0,4% de área percentual tentativamente identificada) no bio-óleo de *Eucalyptus* proveniente de pirólise não-catalítica, ambos decorrentes da degradação térmica do monômero siringila da lignina tipo GS que está presente apenas na estrutura da lignina das madeiras de folhosas, como é o caso do eucalipto
- Conforme o esperado, o uso da zeólita ZSM-5 na pirólise catalítica do resíduo de *Picea abies* gerou grandes quantidades de hidrocarbonetos. O bio-óleo CP #3 apresentou 35,0% do total de área tentativamente identificada enquanto que na amostra oriunda de pirólise não catalítica da mesma serragem, este valor corresponde a 7,1%.
- Os compostos majoritários encontrados nos bio-óleos investigados por GC×GC/TOFMS foram: furanona para os bio-óleos provenientes da pirólise não catalítica (9,4% e 9,8% para o bio-óleo de eucalipto e abeto, respectivamente) e 2-ciclopentenona-1 (10,1%) para o bio-óleo de *Picea abies* CP #3.
- A análise monodimensional não indicava estes compostos como majoritários para os bio-óleos, mas sim o composto 5-metil-2(5H)-furanona (29%) para o bio-óleo de eucalipto e 4-metil-2-metóxi-fenol para o bio-óleo de abeto da pirólise rápida (34,7%) e da pirólise rápida catalítica (CP #3, 29,8%).
- A partir da análise bidimensional, foi possível observar que a 5-metil-2(5H)furanona co-elui com outro composto cuja classe não pode ser identificada e que sua área percentual relativa corresponde na GC×GC/TOFMS, a 2,8%, ainda sendo considerado um dos majoritários para o bio-óleo de eucalipto.

- A 2-ciclopentenona-1 observada na análise bidimensional como majoritária para o bio-óleo de abeto CP #3, não foi identificada na análise monodimensional, fato que provavelmente está relacionado ao corte do solvente aplicado.
- No bio-óleo de abeto produzido por pirólise rápida em reator BFB, os dois compostos apresentados como majoritários por GC/qMS co-eluem com outros compostos. O 4-metil-2-metóxi-fenol (34,7% por GC/qMS) co-elui com o 3,4-dimetil-fenol (LTPRI experimental 1196 e da literatura 1193) e na análise bidimensional corresponde a 5,6%. O 2-metóxi-fenol, o qual representava 23,1% da área relativa tentativamente identificada por GC/qMS, co-elui com dois compostos, uma cetona não identificada e o furil hidróxi etanona identificado por similaridade espectral, e na realidade corresponde a uma área de 9,1%.
- A presença do levoglucosano foi observada nos bio-óleos da pirólise não catalítica em estudo, correspondendo a 0,7% do percentual relativo de área cromatográfica para o bio-óleo de eucalipto, 2,2% para o bio-óleo de abeto da Noruega.
- Foram tentativamente identificados 36 hidrocarbonetos (35% em termos de área cromatográfica percentual relativa) no bio-óleo de serragem de *Picea abies*, obtido por pirólise catalítica (CP #3) sendo que apenas 5 destes componentes (5,6% em termos de área cromatográfica percentual relativa) foram verificados no bio-óleo da mesma biomassa que passou por pirólise não catalítica.
- Os hidrocarbonetos aromáticos presentes no bio-óleo obtido da pirólise não catalítica da serragem de *Picea abies* são de menor cadeia molecular, de baixa polaridade e, portanto, com ponto de ebulição mais baixo. Por outro lado, os hidrocarbonetos aromáticos presentes no bio-óleo obtido da pirólise catalítica da serragem de *Picea abies* (CP #3) apresentaram uma maior diversidade de estruturas moleculares, desde hidrocarbonetos insaturados, monoaromáticos e poliaromáticos.
- Os xilenos (*orto* e *para*) foram os hidrocarbonetos mais abundantes (9,7% da área total tentativamente identificada) no bio-óleo de serragem de *Picea abies*, obtido por pirólise catalítica (CP #3).
- Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (10,4% de área relativa, compostos com 2 e 3 anéis aromáticos) foram tentativamente identificados para o bio-óleo de serragem de *Picea abies* obtido de pirólise catalítica, onde se empregou zeólita ZSM-5. Dentre estes, fluoreno e antraceno, estão na lista da Agência Ambiental de Proteção Ambiental Norte Americana

como poluentes prioritários, o que chama a atenção, tanto do ponto de vista ambiental, como de saúde pública, dada a toxicidade destes compostos e também porque os mesmos são reconhecidos como precursores de dioxinas em determinadas condições, em processos de combustão.

- Foram encontradas 24 co-eluições de picos cromatográficos (54 compostos) no bio-óleo de serragem de *Eucalyptus sp.*, obtido de pirólise não catalítica em reator BFB, das quais, 21 foram resolvidas na segunda dimensão cromatográfica. A separação dos componentes das demais co-eluições foi possível por deconvolução espectral.

- Foram encontradas 14 co-eluições de picos cromatográficos (34 compostos) no bio-óleo de serragem de *Picea abies* obtido de pirólise não catalítica em reator BFB, das quais, 11 foram resolvidas na segunda dimensão cromatográfica. A separação dos componentes das demais co-eluições foi possível por deconvolução espectral.

- Foram encontradas 18 co-eluições de picos cromatográficos (41 compostos) no bio-óleo de serragem de *Picea abies* obtido de pirólise catalítica em reator BFB, as quais foram resolvidas na segunda dimensão cromatográfica.

CONCLUSÕES

6. CONCLUSÕES

Este é o primeiro trabalho, de nosso conhecimento, que apresenta uma comparação entre a composição de bio-óleos de resíduo de madeira de folhosa (angiosperma *Eucalyptus sp*) e de conífera (gimnosperma *Picea abies*), a partir de pirólise intermediária em leito fixo (FB) e pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante (BFB), empregando cromatografia gasosa monodimensional com detector quadrupolar de espectrometria de massas (1D-GC/qMS) e cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector de espectrometria de massas por tempo de voo (GC×GC/TOFMS).

A maior eficiência do reator BFB ficou evidente pelo maior rendimento em bio-óleo (η : 67 –70%), sendo esta uma tecnologia bem estabelecida na indústria e adequada para operação contínua e produção de bio-óleo em larga escala, especialmente para uso deste como combustível. Entretanto, os rendimentos obtidos na pirólise intermediária em FB mostraram-se razoáveis η : 49 –50%), levando-se em consideração o uso deste tipo de reator em empresas de pequeno e médio porte, onde os processos de pirólise ocorreriam em batelada, na medida da geração dos resíduos, propiciando um gerenciamento ambientalmente e economicamente correto dos mesmos, sempre que fossem gerados produtos de alto valor agregado e também energia para a retroalimentação do próprio processo ou de outros processos do mesmo sítio industrial.

Os bio-óleos produzidos por pirólise intermediária e rápida apresentaram-se como líquidos altamente oxigenados com predominância das classes de compostos fenólicos e cetonas, respectivamente, o que mostra o potencial destes materiais para uso na produção polímeros, de resinas fenólicas, como flavorizantes na indústria alimentícia, ou na indústria farmacêutica como no caso de compostos como o siringol o qual possuiu ação anti-fúngica, entre outros usos. A pirólise catalítica rápida de resíduos de *Picea abies*, onde a zeólita ZSM-5 foi empregada, mostrou-se conveniente para a obtenção de um bio-óleo menos oxigenado, com crescente percentual de hidrocarbonetos à medida que se aumentou a quantidade de catalisador, embora tenha resultado em menor rendimento de bio-óleo, com valores próximos a 59%. Este tipo de material pode ser empregado como um combustível alternativo ou pode também ser misturado aos combustíveis comumente empregados, prevendo-se que posteriores melhorias do processo pirolítico possam aumentar o rendimento em bio-óleo. Além disto, a presença de alguns PAH, como antraceno e fenantreno, alerta para os cuidados

que devem ser tomados durante o processo de pirólise para minimizar ou evitar a formação de compostos tóxicos.

A GC×GC/TOFMS se mostra especialmente adequada para a verificação da presença de compostos tóxicos, como os hidrocarbonetos poliaromáticos, de diferenças entre processos e matérias primas. Por outro lado, a 1D-GC/qMS pode ser empregada em controle de qualidade de rotina, quando já se tem um conhecimento prévio da complexidade dos bio-óleos analisados e da inexistência de co-eluições cromatográficas na fase estacionária escolhida relativamente aos compostos de interesse.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Mohan, D.; Pittman, C. U.; Steele, P. H. *Energy Fuels* **2006**, 20, 848–889.
2. Klass, D.L. In *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*; Academic Press (Edt) Barrington, Illinois. **1998**, pp. 495–546.
3. Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. *Chemical Reviews* **2006**, 106, 4044–98.
4. Klass, D.L. In *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*; Academic Press (Edt) Barrington, Illinois. **1998**, pp. 29–50.
5. Duman, G.; Okutucu, C.; Ucar, S.; Stahl, R.; Yanik, J. *Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 1869–78.
6. Venderbosch, R. H.; Prins, W. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* **2010**, 4, 178–208.
7. Butler, E.; Devlin, G.; Meier, D.; McDonnell, K. *Renew. Sustain. Energy Reviews* **2011**, 15, 4171–4186.
8. Heo, H. S.; Park, H. J.; Park, Y.-K.; Ryu, C.; Suh, D. J.; Suh, Y.-W.; Yim, J.-H.; Kim, S.-S. *Bioresour. Technol.* **2010**, 101, S91–6.
9. Bridgwater, A. V. *Biomass Bioenergy*. **2012**, 38, 68–94.
10. Meier, D.; Faix, O. *Bioresour. Technol.* **1999**, 68, 71–77.
11. Pütün, A. E.; Özbay, N.; Önal, E. P.; Pütün, E. *Fuel Process. Technol.* **2005**, 86, 1207–1219.
12. Carvalho, W.; Canilha, L.; Ferraz, A.; Ferreira, M. *Quím. Nova*. **2009**, 32, 2191–2195.
13. Oasmaa, A.; Kuoppala, E.; Solantausta, Y. *Energy Fuels*. **2003**, 17, 433–443.
14. Sfetsas, T.; Michailof, C.; Lappas, A.; Li, Q.; Kneale, B. *J.Chromatogr. A*. **2011**, 1218, 3317–25.
15. Von Mühlen, C.; Zini, C. A.; Caramão, E. B.; Marriott, P. J. *Quím. Nova*. **2006**, 29, 765–775.
16. Zini, C. A. *Scientia Chromatographica*. **2009**, 1, 31–49.
17. Yanik, J.; Stahl, R.; Troeger, N.; Sinag, A. *J. Anal. Appl. Pyrol.* no prelo. **2012**.
18. Babu, B. V. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* **2008**, 2, 393–414.

19. Rowell, R. M. *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. Boca Raton. **2005**, p 1.
20. Oasmaa, A.; Kuoppala, E.; Solantausta, Y. *Energy Fuels*. **2003**, 17, 433–443.
21. Ramos, L. P. *Quím. Nova*. **2003**, 26, 863–871.
22. Chakar, F. S.; Ragauskas, A. J. *Industrial Crops Prod.* **2004**, 20, 131–141.
23. McCarthy, J. L.; Islam, A. In: *Lignin: Historical, Biological and Materials Perspectives*; Glasser, W.G.; Northey, R.A.; Schultz, T.P.; Series, A. S.; Society, A. C., (Edt); Washington. **1999**; pp. 2–100.
24. Evans, R. J.; Milne, T. A.; Soltys, M. N. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1986**, 9, 207–236.
25. Fengel, D.; Wegener, G. *Wood Chemistry, Ultrastructure and Reactions*; Walter de Gruyter (Edt): Berlin, **1989**; p. 613.
26. De Wild, P. J. *Biofuels* **2011**, 2, 185–208.
27. Bridgwater, A. V. *Chem. Eng. J.* **2003**, 91, 87–102.
28. Bridgwater, A. V. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1999**, 51, 3–22.
29. Bridgwater, A. V. In: *Thermal biomass conversion*; Bridgwater, A. V.; Hofbauer, H.; van Loo, S. (Edt); CPL Press, **2009**; pp. 37–78.
30. González, J. F.; Encinar, J. M.; Canito, J. L.; Sabio, E.; Chacón, M. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2003**, 67, 165–190.
31. Demiral, I.; Ayan, E. A. *Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 3946–51.
32. Xu, R.; Ferrante, L.; Briens, C.; Berruti, F. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2009**, 86, 58–65.
33. Li, D.; Chen, L.; Xu, D.; Zhang, X.; Ye, N.; Chen, F.; Chen, S. *Bioresour. Technol.* **2012**, 104, 737–42.
34. Thangalazhy-Gopakumar, S.; Adhikari, S.; Chattanathan, S. A.; Gupta, R. B. *Bioresour. Technol.* **2012**, 118, 150–7.
35. Moraes, M. S. A.; Migliorini, M. V.; Damasceno, F. C.; Georges, F.; Almeida, S.; Zini, C. A.; Jacques, R. A.; Caramão, E. B. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2012**, 98, 51–64.
36. Lu, Y.; Wei, X.-Y.; Cao, J.-P.; Li, P.; Liu, F.-J.; Zhao, Y.-P.; Fan, X.; Zhao, W.; Rong, L.-C.; Wei, Y.-B.; Wang, S.-Z.; Zhou, J.; Zong, Z.-M. *Bioresour. Technol.* **2012**, 116, 114–9.
37. Abnisa, F.; Daud, W. M. A. W.; Husin, W. N. W.; Sahu, J. N. *Biomass Bioenergy*. **2011**, 35, 1863–1872.

38. Jayasinghe, P.; Hawboldt, K. *Renew. Sustain. Energy Reviews*. **2012**, 16, 798–821.
39. Rocca, P. A. Della; Cerrella, E. G.; Bonelli, P. R.; Cukierman, A. L. *Biomass Bioenergy*. **1999**, 16, 79–88.
40. García-Pérez, M.; Chaala, A.; Pakdel, H.; Kretschmer, D.; Roy, C. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2007**, 78, 104–116.
41. Mourant, D.; Lievens, C.; Gunawan, R.; Wang, Y.; Hu, X.; Wu, L.; Syed-Hassan, S. S. a.; Li, C.-Z. *Fuel*. **2013**, 108, 400–408.
42. Liaw, S.-S.; Wang, Z.; Ndegwa, P.; Frear, C.; Ha, S.; Li, C.-Z.; Garcia-Perez, M. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2012**, 93, 52–62.
43. Oasmaa, A.; Solantausta, Y.; Arpiainen, V.; Kuoppala, E.; Sipilä, K. *Energy Fuels*. **2010**, 24, 1380–1388.
44. Bridgwater, A. V.; Meier, D.; Radlein, D. *Organic Geochem.* **1999**, 30, 1479–1493.
45. Zhang, S.; Yan, Y.; Li, T.; Ren, Z. *Bioresour. Technol.* **2005**, 96, 545–50.
46. Meier, D.; Faix, O. *Bioresour. Technol.* **1999**, 68, 71–77.
47. Melligan, F.; Auccaise, R.; Novotny, E. H.; Leahy, J. J.; Hayes, M. H. B.; Kwapinski, W. *Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 3466–70.
48. Park, H. J.; Heo, H. S.; Park, Y.-K.; Yim, J.-H.; Jeon, J.-K.; Park, J.; Ryu, C.; Kim, S.-S. *Bioresour. Technol.* **2010**, 101, S83–5.
49. Ioannidou, O.; Zabaniotou, A.; Antonakou, E. V.; Papazisi, K. M.; Lappas, A.; Athanassiou, C. *Renew. Sustain. Energy Reviews*. **2009**, 13, 750–762.
50. Peacocke, G. V. C.; Madrali, E. S.; Li, C. Z.; Güell, A. J.; Wu, F.; Kandiyoti, R.; Bridgwater, A. V. *Biomass Bioenergy*. **1994**, 7, 155–167.
51. Peacocke, G. V. C.; Russell, P. A.; Jenkins, J. D.; Bridgwater, A. V. *Biomass Bioenergy*. **1994**, 7, 169–177.
52. Demirbas, A. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2005**, 73, 39–43.
53. Heo, H. S.; Park, H. J.; Yim, J.-H.; Sohn, J. M.; Park, J.; Kim, S.-S.; Ryu, C.; Jeon, J.-K.; Park, Y.-K. *Bioresour. Technol.* **2010**, 101, 3672–7.
54. Oasmaa, A.; Meier, D. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2005**, 73, 323–334.
55. Bridgwater, A. V. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1999**, 51, 3–22.
56. Bridgwater, A. V.; Peacocke, G. V. C. *Renew. Sustain. Energy Reviews*. **2000**, 4, 1–73.

57. Bioware - Plantas de carvão, briqueteria e mais. <http://www.bioware.com.br/conteudo/6/plantas-de-pirolise.aspx> (accessed May 27, 2013).
58. Laird, D. A.; Brown, R. C.; Amonette, J. E.; Lehmann, J. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* **2009**, 3, 547–562.
59. Klass, D.L. In: *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*; Academic Press (Edt) Barrington, Illinois. **1998**; p 547–591.
60. Almeida, F. V; Centeno, A. J.; Bisinoti, M. C.; Jardim, W. F. *Quím. Nova.* **2007**, 30, 1976–1985.
61. Muntaz, M.; George, J. *Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons*; Atlanta, **1995**; p. 387.
62. Evans, C. S.; Dellinger, B. *Environ. Scien. Technol.* **2005**, 39, 2128–34.
63. Evans, C. S.; Dellinger, B. *Environ. Scien. Technol.* **2003**, 37, 1325–1330.
64. Sidhu, S. S.; Maqsud, L.; Dellinger, B.; Mascolo, G. *Combust. Flame.* **1995**, 2180, 11–20.
65. Ryu, J.-Y.; Mulholland, J. a; Kim, D. H.; Takeuchi, M. *Environ. Scien. Technol.* **2005**, 39, 4398–406.
66. Stanmore, B.. *Combust. Flame.* **2004**, 136, 398–427.
67. Ryu, J.-Y.; Mulholland, J. a; Takeuchi, M.; Kim, D.-H.; Hatanaka, T. *Chemosphere.* **2005**, 61, 1312–26.
68. Salthammer, T.; Klipp, H.; Peek, R.; Marutzky, R. *Chemosphere.* 1995, 30, 2051–2060.
69. Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA; 2002.
70. Czernik, S.; Bridgwater, A. V. *Energy Fuels.* **2004**, 18, 590–598.
71. Piskors, J.; Scott, D. S.; Radlien, D. In: *Pyrolysis Oils from Biomass: Producing, Analysing and Upgrading*; Soltes, E. J.; Milne, T. A., (Edt).; American Chemical Society, **1988**; pp. 167–178.
72. Nguyen, D.; Honnery, D. *Fuel.* **2008**, 87, 232–243.
73. Ikura, M.; Slamak, M.; Sawatzky, H. *Pyrolysis liquid-in-diesel oil microemulsions.* PATENTE n° 08/890,405, **1998**.
74. Bridgwater, A. V. *Appl. Catal. A: General.* **1994**, 116, 5–47.
75. Oehr, K. *Acid emission reduction.* PATENTE n° 08/130,123, **1995**.

76. Radlein, D. D. A. G.; Piskorz, J. K.; Majerski, P. A. *Method of producing slow-release nitrogenous organic fertilizer from biomass*. PATENTE n° 08/568,549, **1997**.
77. Freel, B.; Graham, R. G. *Bio-oil preservatives*. PATENTE n° 09/182,964, **2002**.
78. Underwood, G. L. *High browning liquid smoke composition and method of making a high browning liquid smoke composition*. PATENTE n° 07/416,963, **1991**.
79. Oehr, K.; Scott, D. S.; Czernik, S. *Method of producing calcium salts from biomass*. PATENTE n° 08/000,115, **1993**.
80. Yu, Z.; Zhang, H. *Bioresour. Technol.* **2003**, 90, 95–100.
81. Moens, L. *Isolation of levoglucosan from lignocellulosic pyrolysis oil derived from wood or waste newsprint*. PATENTE n° 08/072,456, **1993**.
82. Giroux, R.; Freel, B.; Graham, R. *Natural resin formulations*. PATENTE n°09/990,746, **2003**.
83. Araújo, R. C. S.; Pasa, V. M. D.; Marriott, P. J.; Cardeal, Z. L. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2010**, 88, 91–97.
84. Prauchner, M. J.; Pasa, V. M. D.; Otani, S.; Otani, C. *Carbon.* **2005**, 43, 591–597.
85. Prauchner, M. J.; Pasa, V. M. D.; Molhallem, N. D. S.; Otani, C.; Otani, S.; Pardini, L. C. *Biomass Bioenergy.* **2005**, 28, 53–61.
86. Araújo, R. C. S.; Pasa, V. M. D. *Progress in Organic Coatings.* **2004**, 51, 6–14.
87. Araújo, J. V. D. S.; Ferreira, R. V.; Yoshida, M. I.; Pasa, V. M. D. *Solid State Sci.* **2009**, 11, 1673–1679.
88. Mortensen, P. M.; Grunwaldt, J.-D.; Jensen, P. A.; Knudsen, K. G.; Jensen, A. D. *Appl. Catal. A: General.* **2011**, 407, 1–19.
89. Taarning, E.; Osmundsen, C. M.; Yang, X.; Voss, B.; Andersen, S. I.; Christensen, C. H. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4,793.
90. Carlson, T. R.; Cheng, Y.-T.; Jae, J.; Huber, G. W. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 145.
91. Paasikallio, V. Master thesis. Aalto University, Helsinque, Finlândia. **2012**.
92. Foletto, E. L.; Kuhnen, N. C.; José, H. J. *Cerâmica.* **2000**, 46, 210–213.
93. Faccini, C. S.; Dalla Vecchia, I.; Caramão, E. B.; Lima, N.; Zini, C. A. *O Papel.* **2011**, 10, 55.

94. Collins, C. H.; Braga, G. L.; Bonato, P. S. *Introdução a métodos cromatográficos*; Editora da Unicamp, **1997**; p. 1–279.
95. Liu, Z.; Phillips, J. B. *J. Chromatogr. Sci.* **1991**, 29, 227–231.
96. Marriott, P. J.; Massil, T.; Hügel, H. *J. Sep. Sci.* 2004, 27, 1273–1284.
97. Adams, R. P. *Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy*; Stream, C. (Edt.); Allured publishing Corp, **1995**.
98. Van Den Dool, H.; Dec. Kratz, P. *J. Chromatogr. A.* **1963**, 11, 463–471.
99. Harris, D. C. *Análise química quantitativa*; LCT (Edt), **2008**; pp. 35–36.
100. Georges, F. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, **2011**.
101. Zellner, B. d'Acampora; Bicchi, C.; Dugo, P.; Rubiolo, P.; Dugo, G.; Mondello, L. *Flavour Fragr. J.* **2008**, 23, 297–314.
102. Welke, J. E. Tese. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, **2012**.
103. Raveendran, K.; Ganesh, A.; Khilar, K. C. *Fuel.* **1996**, 75, 987–998.
104. Isahak, W. N. R. W.; Hisham, M. W. M.; Yarmo, M. A.; Yun Hin, T. *Renew. Sustain. Energy Reviews.* **2012**, 16, 5910–5923.
105. Mahmood, A. S. N.; Brammer, J. G.; Hornung, A.; Steele, A.; Poulston, S. *J. Anal. Appl. Pyrol.* No prelo. **2012**.
106. Chiaramonti, D.; Oasmaa, A.; Solantausta, Y. *Renew. Sustain. Energy Reviews.* **2007**, 11, 1056–1086.
107. Hassan, E. M.; Yu, F.; Ingram, L.; Steele, P. *Energy Sources Part A.* **2009**, 31, 1829–1839.
108. Raveendran, K.; Ganesh, A. *Fuel.* **1996**, 75, 1715–1720.
109. Obst, J. R. *J. Wood Chem. Technol.* **1983**, 3, 377–397.
110. Faccini, C. S. Tese. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, **2012**, p. 130.
111. Bridgwater, A. V.; Peacocke, G. V. C. *Renew. Sustain. Energy Reviews.* **2000**, 4, 1–73.
112. Chang, S.; Zhao, Z.; Zheng, A.; Li, X.; Wang, X.; Huang, Z.; He, F.; Li, H. *Bioresour. Technol.* **2013**, 138, 321–8.
113. Hierro, E.; De la Hoz, L.; Ordóñez, J. A. *Food Chem.* **2004**, 85, 649–657.

114. Mateo, J.; Aguirreza, M. *J. Food Compos. Anal.* **1997**, 232, 225–232.
115. Lee, S. R.; Macku, C.; Shibamoto, T. *J. Agric. Food Chem.* **1991**, 39, 1972–1975.
116. Poligné, I.; Collignan, a; Trystram, G. *Meat sci.* 2001, 59, 377–89.
117. Helmig, D.; Pollock, W.; Greenberg, J.; Zimmerman, P. *J. Geoph. Res.* **1996**, 101, 14697.
118. Fadel, H. H. M.; Farouk, A. *Amino acids.* **2002**, 22, 199–213.
119. Varlet, V.; Serot, T.; Cardinal, M.; Knockaert, C.; Prost, C. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, 55, 4518–25.
120. Chevance, F. F.; Farmer, L. J. *J. Agric. Food Chem.* **1999**, 47, 5151–60.
121. Ansorena, D.; Gimeno, O.; Astiasara, I. *Food. Res. Int.* **2001**, 34, 67-75.
122. Jarunrattanasri, A.; Theerakulkait, C.; Cadwallader, K. R. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, 55, 3044–50.
123. Boulanger, R.; Chassagne, D.; Crouzet, J. *Flavour Fragr. J.* **1999**, 14, 303–311.
124. Steinhaus, P.; Schieberle, P. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, 55, 6262–9.
125. Kim, T. H.; Shin, J. H.; Baek, H. H.; Lee, H. J. *Biotechnol. Letters.* **2001**, 24, 569–575.
126. Zhao, Y.; Li, J.; Xu, Y.; Duan, H.; Fan, W.; Zhao, G. *Chim J Chromatogr.* **2008**, 26, 212–22.
127. Esmaeili, A.; Nematollahi, F.; Rustaiyan, A.; Moazami, N.; Masoudi, S.; Bamasian, S. *Flavour Fragr. J.* **2006**, 21, 253–256.
128. Jordán, M. J.; Martínez, R. M.; Goodner, K. L.; Baldwin, E. a.; Sotomayor, J. A. *Industrial Crops Prod.* **2006**, 24, 253–263.
129. Jacquemond-Collet, I.; Bessière, J. M.; Hannedouche, S.; Bertrand, C.; Fourasté, I.; Moulis, C. *Phytochem. Anal.* **2001**, 12, 312–9.
130. Ponnusamy, K. Paul, D., Kim, Y.S., Kweon, J.H. *Braz. J. Microbio.* **2010**, 2, 227–234.
131. Effendi, A.; Gerhauser, H.; Bridgwater, A. V. *Renew. and Sustain. Energy Reviews.* **2008**, 12, 2092–2116.
132. Chum, H.; Kreibich, R. *Process for preparing phenolic formaldehyde resole resin products derived from fractionated fast-pyrolysis oils.* PATENTE n° 4942269, **1992**.

133. Andrew, H. *Method and apparatus for producing water-soluble resin and resin product made by that method*. PATENTE n° 5,034,498, **1991**.
134. Jae, J.; Tompsett, G. a.; Foster, A. J.; Hammond, K. D.; Auerbach, S. M.; Lobo, R. F.; Huber, G. W. *J. Catal.* **2011**, 279, 257–268.
135. Bennett, N. M.; Helle, S. S.; Duff, S. J. B. *Bioresour. Technol.* **2009**, 100, 6059–63.
136. LI, L.; ZHANG, H. *Energy Sources.* **2004**, 26, 1053–1059.
137. Phillips, J. B.; Beens, J. *J. Chromatogr. A* **1999**, 856, 331–47.
138. Macedo, J.; Zini, C. A.; Caramão, E. B. *Quím. Nova.* **2011**, 34, 962–967.
139. Welke, J. E.; Zini, C. A. *J. Braz. Chem. Soc.* 2011, 22, 609–622.
140. Halarewicz, K. C.; Kowalska, T. *Acta Chromatogr.* **2003**, 69–80.
141. Xu, X.; Stee, L. L. P.; Williams, J.; Beens, J.; Adahchour, M.; Vreuls, R. J. J.; Brinkman, U. A.; Lelieveld, J. *Atmosph. Chem. Phys.* **2003**, 3, 665–682.
142. Harrison, B. M.; Priest, F. G. *J. Agric. Food Chem.* **2009**, 57, 2385–91.
143. Song, H. S.; Sawamura, M.; Ito, T.; Kawashimo, K.; Ukeda, H. *Flavour Fragr. J.* **2000**, 14, 245–250.
144. Bell, W. A. Master of Science. University of Florida. **2004**.
145. Díaz, C. J. G. Thesis. Universitat Politècnica de Catalunya, 2006.
146. Rostad, C. E.; Pereira, W. E. J. *High Res. Chromatogr.* **1986**, 9, 328–334.
147. Flamini, G.; Cioni, P. L.; Morelli, I. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, 50, 4647–52.
148. Lai, W.; Song, C. *Fuel.* **1995**, 74, 1436–1451.
149. Sartoratto, A.; Machado, A. L. M.; Delarmelina, C.; Figueira, G. M.; Duarte, M. C. T.; Rehder, V. L. G. *Braz. J. Microbio.* **2004**, 275–280.
150. Song, C.; Lai, W. C.; Madhusudan Reddy, K.; Wei, B. In *Analytical advances for hydrocarbon research*; HSU, C. S. (Edt.); New York, 2003.
151. Zeller, A.; Rychlik, M. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, 54, 3686–92.
152. Adams, R. P.; Habte, M.; Park, S.; Dafforn, M. R. *Biochem. Syst. Ecol.* **2004**, 32, 1137–1144.
153. Ré-Poppi, N.; Santiago-Silva, M. R. *Chromatographia.* **2002**, 55, 475–481.

154. Tessarolo, N. S.; Santos, L. R. M. Dos; Silva, R. S. F.; Azevedo, D. a. J. *Chromatogr. A*. no prelo. **2013**.
155. Adsul, M. G.; Singhvi, M. S.; Gaikawai, S. .; Gokhale, D. V. *Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 4304–12.
156. Tame, N. W.; Dlugogorski, B. Z.; Kennedy, E. M. *Progr. Energy Combust. Sci.* **2007**, 33, 384–408.
157. Lalel, H. J. .; Singh, Z.; Tan, S. C. *Postharvest Biol. Technol.* **2003**, 29, 205–218.
158. Pino, J.; Marbot, R.; Vázquez, C. *J. Essent. Oil Res.* **2004**, 16, 302–304.
159. Ames, J. M.; Guy, R. C.; Kipping, G. J. *J. Agric. Food Chem.* **2001**, 49, 1885–94.
160. Oruna-Concha, M. J.; Bakker, J.; Ames, J. M. *LWT - Food Sci. Technol.* **2002**, 35, 80–86.
161. Ames, J. M.; Defaye, A. B.; Bates, L. *Food Chem.* **1997**, 58, 323–327.
162. Engel, E.; Ratel, J. *J. Chromatogr. A* **2007**, 1154, 331–41.
163. Deport, C.; Ratel, J.; Berdagué, J.-L.; Engel, E. *J. Chromatogr. A* **2006**, 1116, 248–58.
164. Telascra, M.; De Araújo, C. C.; Marques, M. O. M.; Facanali, R.; De Moraes, P. L. R.; Cavalheiro, A. J. *Biochem. Syst. Ecol.* **2007**, 35, 222–232.
165. Elmore, J. S.; Mottram, D. S.; Hierro, E. *J. Chromatogr. A* **2001**, 905, 233–40.
166. Pino, J.; Marbot, R.; Rosado, A.; Vazquez, C. *Flavour Fragr. J.* **2003**, 18, 271–274.
167. Methven, L.; Tsoukka, M.; Oruna-Concha, M. J.; Parker, J. K.; Mottram, D. S. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, 55, 1427–36.
168. Whitfield, F. B.; Mottram, D. S. *J. Agric. Food Chem.* **2001**, 49, 816–22.
169. Pino, J. A.; Mesa, J.; Muñoz, Y.; Martí, M. P.; Marbot, R. *J. Agric. Food Chem* **2005**, 53, 2213–23.
170. Gómez, E.; Ledbetter, C. A.; Hartsell, P. L. *J. Agric. Food Chem.* **1993**, 1669–1676.
171. Climent, M. J.; Miranda, M. A. *J. Chromatogr. A.* **1996**, 738, 225–31.
172. Pino, J. A.; Marbot, R.; Vazquez, C. *J. Essent. Oil Res.* **2004**, 16, 318–320.
173. Mjøs, S. a; Meier, S.; Boitsov, S. *J. Chromatogr. A.* **2006**, 1123, 98–105.

174. König, W. A. ; Joulain, D. ; Hochmuth, D. H. *GC/MS Library: Terpenoids and Related Constituents of Essential Oils* <http://www.massfinder.com/mfterpenoids.htm>.
175. Zeng, Y.-X.; Zhao, C.-X.; Liang, Y.-Z.; Yang, H.; Fang, H.-Z.; Yi, L.-Z.; Zeng, Z.-D. *Anal. Chim. acta* **2007**, 595, 328–39.
176. Basile, A.; Senatore, F.; Gargano, R.; Sorbo, S.; Del Pezzo, M.; Lavitola, A.; Ritieni, A.; Bruno, M.; Spatuzzi, D.; Rigano, D.; Vuotto, M. L. *J. Ethnopharmacology*. **2006**, 107, 240–8.
177. Zhao, C.; Li, X.; Liang, Y.; Fang, H.; Huang, L.-F.; Guo, F. *Chem. Intellig. Lab. Syst.* **2006**, 82, 218–228.
178. Brantner, A. H.; Pfeifhofer, H. W.; Ercegovac, O.; Males, Z.; Plazibat, M. *Flavour Fragr. J.* **2005**, 20, 596–600.
179. Karagül-Yüceer, Y.; Cadwallader, K. R.; Drake, M. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, 50, 305–12.
180. Nogueira, P. C. d. L.; Marsaioli, A. J.; Amaral, M. D. C. E.; Bittrich, V. *Phytochemistry* **1998**, 49, 1009–1012.
181. Solina, M. *Food Chem.* **2005**, 90, 861–873.
182. Verdier-Metz, I.; Coulon, J. B.; Pradel, P.; Viallon, C.; Berdagué, J. L. *J. Dairy Res.* **1998**, 65, 9–21.
183. Tret'yakov, K. V NIST Mass Spectrometry Data Center 2008.
184. Radulović, N.; Misić, M.; Aleksić, J.; Doković, D.; Palić, R.; Stojanović, G. *Fitoterapia* **2007**, 78, 565–70.
185. Mahadevan, K.; Farmer, L. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, 54, 7242–50.
186. Yu, E. J.; Kim, T. H.; Kim, K. H.; Lee, H. J. *Flavour Fragr. J.* **2004**, 19, 532–537.
187. Van Loon, W. A. M.; Linssen, J. P. H.; Legger, A.; A. Posthumus, M.; Voragen, A. G. J. *Food Chem.* **2005**, 90, 417–425.
188. Kim, T. H.; Kim, T. H.; Shin, J. H.; Yu, E. J.; Kim, Y.; Lee, J. *Biotech Letters.* **2002**, 551–556.
189. Demetzos, C.; Angelopoulou, D.; Perdetzoglou, D. *Biochem. Syst. Ecol.* **2002**, 30, 651–665.
190. Hayes, P. C.; Pitzer, E. W. *J. High Res. Chromatogr.* **1985**, 8, 230–242.

191. Baccouri, B.; Temime, S.; Campeol, E.; Cioni, P.; Daoud, D.; Zarrouk, M. *Food Chem.* **2007**, 102, 850–856.
192. Pino, J. A.; Marbot, R. O.; Fluentes, V.. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, 3836–3839.
193. Ertugrul, K.; Dura, H.; Tugay, O.; Flamini, G.; Cioni, P. L.; Morelli, I. *Flavour Fragr. J.* **2003**, 18, 95–97.
194. Boulanger, R.; Crouzet, J. *Food Chem.* **2000**, 70, 463–470.
195. Masoudi, S.; Esmacili, A.; Ali khalilzadeh, M.; Rustaiyan, A.; Moazami, N.; Akhgar, M. R.; Varavipoor, M. *Flavour Fragr. J.* **2006**, 21, 801–804.
196. Bundt, J.; Herbel, W.; Steinhart, H.; Franke, S.; Francke, W. *J.High Res. Chromatogr.* **1991**, 14, 91–98.

8. ANEXO

8. ANEXO

Tabela 12: Compostos tentativamente identificados por GC×GC/TOFMS para o bio-óleo de *Eucalyptus sp.* produzido por pirólise rápida em leito fluidizado. As condições cromatográficas se encontram descritas no item 3.7.

¹ t _R (min)	² t _R (s)	Composto	Similaridade	Área (%)	LTPRI	LTPRI (Ref)	Grupo químico
7,00	2,77	hidróxi-butanona	856	0,79	se	-	cetona
7,00	2,92	amida monossobstituída	821	1,39	se	-	nitrogenado
7,00	2,98	C ₃ etanoamina	839	0,07	se	-	nitrogenado
7,17	3,19	ciclopentanona	819	0,40	792	795 ¹¹³	cetona
7,17	3,52	propanediol	907	1,53	se	-	álcool
7,33	3,20	C ₄ (carboxiamino) propanoato	902	0,96	se	-	éster
7,50	2,72	propanoato de propila	712	0,04	se	-	éster
7,67	3,31	3-furaldeído	911	0,25	815	815 ¹⁵⁸	aldeído
8,00	2,75	ácido butenoico	826	0,10	se	-	ác. carboxílico
8,17	3,32	C ₃ pentanol	758	0,09	se	-	álcool
8,17	3,59	furfural	968	4,05	838	839 ¹¹³	aldeído
8,17	3,80	2-ciclopentenona-1	924	1,57	838	835 ¹⁴¹	cetona
8,67	3,42	2-furanmetanol	922	0,27	862	863 ¹⁵⁹	álcool
8,83	2,93	<i>p</i> -xileno	903	0,21	869	869 ¹⁶⁰	hidrocarboneto
8,83	3,85	acetiloxi-propanona	917	0,25	se	-	cetona
9,50	4,39	2-ciclopentenodiona-1,4	859	0,30	se	-	cetona
9,50	4,67	tetraidro-ácido furancarboxílico	844	0,09	se	-	ác. carboxílico
9,83	4,64	diidro-piranona	934	0,37	se	-	cetona
10,00	3,11	2-metil-2-ácido butanoico	758	0,12	se	-	ác, carboxílico
10,00	4,17	2-metil-2- ciclopentenona-1	935	0,52	915	915 ¹¹³	cetona
10,17	4,20	1-(2-furanil)-etanona	924	0,24	920	923 ¹⁶¹	cetona
10,17	5,90	dihidro-2(3H)-furanona	914	0,57	920	915 ¹⁶²	cetona
10,33	5,02	ácido pentinoico	774	1,04	se	-	ác. carboxílico
10,33	6,06	furanona	950	9,38	se	-	cetona

Tabela 12: (cont.)

¹ t _R (min)	² t _R (s)	Composto	Similaridade	Área (%)	LTPRI	LTPRI (Ref)	Grupo químico
10,50	4,66	2-hidroxi-2-ciclopentenona-1	892	4,19	930	926 ¹⁴²	cetona
10,67	4,78	ciclohexenona	836	0,16	se	-	cetona
10,83	4,05	C ₃ ciclopentano	713	0,04	se	-	hidrocarboneto
11,00	5,61	5-metil-2 (5H)-furanona	892	2,77	945	938 ¹⁶³	cetona
11,67	4,54	pentanodiona	907	0,61	se	-	cetona
11,67	4,78	benzaldeído	849	0,11	965	961 ¹⁶⁴	aldeído
11,83	4,83	5-metil-2- furancarboxaldeído	842	0,50	970	967 ¹⁶⁵	aldeído
12,00	5,08	3-metil-2- ciclopentenona-1	944	0,38	975	973 ¹¹³	cetona
12,17	4,78	2-furanoato de metila	826	0,05	980	980 ¹⁶⁶	éster
12,17	6,20	2(2H)-piranona	882	0,25	se	-	cetona
12,33	4,38	fenol	960	1,26	985	981 ¹⁵⁷	fenol
12,33	6,17	3-metil-2 (5H)-furanona	930	0,76	985	989 ¹⁴⁴	cetona
12,83	4,81	C ₁ ciclopentenona	773	0,15	se	-	cetona
13,00	5,76	C1 -imino-perhidro -oxazina	745	5,97	se	-	nitrogenado
13,17	5,61	C ₂ diidro-furanona	811	0,24	se	-	cetona
13,67	5,77	C ₁ diidro-piranona	738	0,45	se	-	cetona
14,17	5,28	2-hidroxi-3-metil-2- ciclopentenona-1	910	0,96	1033	1036 ¹¹⁹	cetona
14,17	5,91	2-ciclohexenodiona-1,4	803	0,13	1033	1032 ¹⁶⁷	cetona
14,50	5,34	2,3-dimetil-2- ciclopentenona-1	778	0,27	1042	1040 ¹⁶⁸	cetona
14,67	4,87	indeno	777	0,04	1046	1045 ¹⁴⁶	hidrocarboneto
14,83	6,33	dimetil-heptanona	810	0,91	se	-	cetona
15,00	7,37	4-metil-2 (5H)-furanona	902	1,37	1054	1052 ¹⁴²	cetona
15,17	4,76	2-metil-fenol	849	0,05	1058	1054 ¹²⁰	fenol

Tabela 12: (cont)

t_{R1} (min)	t_{R2} (s)	Composto	Similaridade	Área (%)	LTPRI	LTPRI (Ref)	Grupo químico
15,50	6,87	C ₁ hidróxi-diidro-furanona	826	1,30	se	-	cetona
15,67	5,45	2-metil-benzaldeído	888	0,06	1071	1067 ¹⁶⁹	aldeído
15,67	5,65	1-fenil-etanona	877	0,07	1071	1071 ¹⁶⁰	cetona
16,00	4,94	4-metil-fenol	936	0,92	1079	1077 ¹⁶²	fenol
16,33	6,96	C ₁ hexenona	807	0,19	se	-	cetona
16,50	5,55	2-metóxi-fenol	949	1,79	1092	1091 ¹¹³	fenol
16,50	5,98	C ₂ hidróxi-furanona	769	0,13	se	-	cetona
16,50	6,03	furil-hidróxi-etanona	903	0,33	se	-	cetona
17,33	5,15	2-metil-benzofurano	822	0,04	1111	1109 ¹⁴⁶	furano
17,33	5,23	2,5-dimetil-fenol	821	0,13	1111	1108 ¹⁷⁰	fenol
17,83	6,25	C ₁ hidróxi-piranona	855	0,18	se	-	cetona
18,33	8,65	acetildiidro-furanona	896	0,31	se	-	cetona
18,67	5,13	2-etil-fenol	859	0,15	1141	1138 ¹⁴⁶	fenol
19,17	5,20	2,4-dimetil-fenol	944	0,59	1152	1150 ¹⁴⁶	fenol
19,83	6,18	diidroxibenzaldeído	870	0,16	se	-	aldeído
20,00	5,27	(3 ou 4) etil-fenol	887	0,41	1170	1171 ¹⁴⁶	fenol
20,33	5,64	C ₁ metóxi-fenol	816	0,14	se	-	fenol
20,50	5,51	2,3-dimetil-fenol	787	0,06	1181	1181 ¹⁴⁶	fenol
20,50	6,21	naftaleno	762	0,06	1181	1183 ¹⁴⁸	hidrocarboneto
20,67	5,44	2-(1-metiletil)-fenol	874	0,08	1185	1184 ¹⁷¹	fenol
21,00	5,72	4-metil-metóxi-fenol	950	1,00	1193	1193 ¹²⁰	fenol
21,00	5,89	C ₁ diidróxi-piranona	881	0,21	se	-	cetona
21,17	5,56	3,4-dimetil-fenol	858	0,06	1196	1193 ¹⁴⁶	fenol
21,50	5,48	2,4,6-trimetil-fenol	911	0,15	1204	1203 ¹⁵⁰	fenol
21,83	8,66	C ₁ hidróxi-diidro-furanona	908	0,79	se	-	cetona
22,00	5,61	benzenediol	936	2,14	se	-	álcool
22,17	7,81	dianidro-glucopirranose	870	1,24	se	-	açúcar
22,33	5,85	2,3-dihidro-benzofurano	795	0,06	1223	1223 ¹⁷²	furano
22,50	8,15	anidro-galactose	856	0,54	se	-	açúcar
22,67	5,30	3-(1-metiletil)-fenol	828	0,15	1231	1229 ¹⁷³	fenol
22,83	7,78	benzofuranona	892	0,13	se	-	cetona

Tabela 12: (cont)

¹ t _{TR} (min)	² t _{TR} (s)	Composto	Similaridade	Área (%)	LTPRI	LTPRI (Ref)	Grupo químico
23,00	5,46	C ₃ fenol	905	0,67	se	-	fenol
23,50	5,79	4-hidróxi-2-metil- 1-fenil-etanona	735	0,10	1250	1254 ¹⁷⁴	cetona
23,50	7,40	5-(hidróximetil) 2-furancarboxaldeído	838	0,95	se	-	aldeído
23,83	5,70	4-(2-propenil)-fenol	724	0,01	1258	1254 ¹⁵⁷	fenol
23,83	8,43	anidro-manose	833	0,13	se	-	açúcar
24,17	5,99	3,5-dimetóxitolueno	784	0,07	1265	1269 ¹⁷⁵	éter
24,17	6,38	C ₁ benzeno- dicarbóxi-aldeído	785	0,11	se	-	aldeído
24,17	6,74	3-metóxi-1,2-benzenodiol	939	0,74	1265	1268 ¹⁵³	álcool
24,50	5,95	3-metil-1,2-benzenodiol	914	0,52	1273	1270 ¹⁵³	álcool
24,83	5,50	2-metil-5-(1metiletil)-fenol	824	0,10	1281	1285 ¹⁷⁶	fenol
24,83	5,70	4-etil-2-metóxi-fenol	940	0,60	1281	1282 ¹²⁴	fenol
24,83	7,92	diidro-indenona	922	0,11	se	-	cetona
25,33	5,62	C ₄ fenol	741	0,20	se	-	fenol
25,83	5,93	C ₁ bezenodiol	922	0,58	se	-	álcool
26,33	6,32	4-vinil-2-metóxi-fenol	940	0,86	1315	1315 ¹⁷⁷	fenol
28,00	7,60	2,6-dimetóxi-fenol	951	2,71	1354	1357 ¹²²	fenol
28,17	6,03	4-(2-propenil)- 2-metóxi-fenol	933	0,24	1358	1356 ¹⁷⁸	fenol
28,17	7,19	indenol	852	0,10	se	-	alcool
28,33	5,54	5-metil-2-(1,1- dimetiletil)-fenol	794	0,10	1362	1365 ¹⁷³	fenol
28,33	6,16	C ₂ -benzenodiol	778	0,15	se	-	álcool
28,33	6,70	dimetóxi-fenol	764	0,69	se	-	fenol
28,67	5,62	C ₃ metóxi-fenol	863	0,13	se	-	fenol
29,67	6,15	4-etil-1,2- benzenodiol	872	0,74	1392	1392 ¹⁴²	álcool
30,17	8,06	4-hidróxi-3-metóxi- benzaldeído	933	0,91	1404	1402 ¹⁷⁹	aldeído
32,00	6,51	4-(1-propenil)- 2-metóxi-fenol	941	0,66	1450	1448 ¹⁸⁰	fenol

Tabela 12: (cont)

¹ t _R (min)	² t _R (s)	Composto	Similaridade	Área (%)	LTPRI	LTPRI (Ref)	Grupo químico
32,00	6,69	trihidróxi-fenil-etanona	724	0,56	se	-	cetona
32,00	7,21	trimetóxybenzeno	760	1,73	se	-	éter
32,50	8,00	C ₃ metóxi-fenol	867	0,86	se	-	fenol
33,33	9,98	anidro-glucopiranoze	760	0,70	se	-	açúcar
33,67	8,05	1-(4-hidróxi-3- metóxi-fenil)-etanona	923	0,57	1496	1491 ¹⁵⁷	cetona
34,50	9,14	anidro-glucopiranoze	880	2,83	se	-	açúcar
35,17	6,91	C ₄ benzenotriol	720	0,63	se	-	álcool
35,33	8,03	(hidróxi-metóxi-fenil) -propanona	831	0,53	se	-	cetona
35,50	6,24	C ₃ dimetóxi-bezeno	742	0,04	se	-	éter
36,67	7,59	1-(3,4-dimetóxi-fenil) -etanona	731	1,32	1567	1564 ¹²⁹	cetona
37,00	8,22	C ₃ hidróxi-metóxi-fenol	740	0,14	se	-	fenol
38,00	7,26	4-(2-propenil)- 2,6-dimetóxi-fenol	905	0,40	1600	1602 ¹⁸⁰	fenol
40,33	9,52	4-hidróxi-3,5-dimetóxi- benzaldeído	910	2,44	1664	1670 ¹⁵³	aldeído
42,83	9,23	1-(4-hidróxi-3,5- dimetóxi-fenil)-etanona	894	1,17	1735	1740 ¹⁵³	cetona
43,00	9,01	4-hidróxi-2-metóxi- 3-fenil-propenal	773	0,42	1740	1740 ¹²⁶	aldeído
50,17	4,54	ácido hexanoico	876	0,04	se	-	ác, carboxílico

(-) identificado por similaridade de espectro; LTPRI_(Ref): Índice de retenção linear com temperatura programada obtido da literatura; LTPRI: Índice de retenção linear com temperatura programada obtido experimentalmente; C_x – cadeia carbônica com x carbonos.

Tabela 13: Compostos tentativamente identificados por GC×GC/TOFMS para o bio-óleo de *Picea abies* produzido por pirólise rápida em leito fluidizado. As condições cromatográficas se encontram descritas no item 3.7.

¹ t _R (min)	² t _R (s)	Composto	Similaridade	Área (%)	LTPRI	LTPRI _(Ref)	Grupo químico
7,00	2,43	tolueno	916	2,61	785	784 ¹⁸¹	hidrocarboneto
7,00	2,77	hidróxi-butanona	943	1,10	se	-	cetona
7,00	2,89	ácido acético	983	0,40	se	-	ác carboxílico
7,00	2,92	amida monossubstituída	800	1,84	se	-	nitrogenado
7,17	3,18	ciclopentanona	813	0,61	792	795 ¹¹³	cetona
7,17	3,50	propanodiol	893	2,19	se	-	álcool
7,33	2,38	ácido butanoico	761	0,12	800	795 ¹⁸²	ác, carboxílico
7,33	3,18	C ₄ (carboxiamino) propanoato	764	0,16	se	-	éster
7,50	2,71	etanoato de 1,2- dimetil propila	731	0,03	808	810 ¹⁸³	éster
7,67	3,31	2-furaldeído	910	0,24	815	815 ¹⁵⁸	aldeído
8,17	3,32	C ₃ pentanol	808	0,12	se	-	álcool
8,17	3,59	furfural	965	4,12	838	839 ¹¹³	aldeído
8,17	3,80	2-ciclopentenona-1	909	1,55	838	835 ¹⁴¹	cetona
8,67	3,42	2-furanmetanol	862	0,17	862	863 ¹⁵⁹	álcool
8,83	2,93	<i>p</i> -xileno	939	2,42	869	869 ¹⁶⁰	hidrocarboneto
8,83	3,85	1-(acetiloxi)-2- propanona	943	0,34	869	862 ¹⁶³	cetona
9,50	3,16	<i>o</i> -xileno	890	0,30	900	897 ¹⁸²	hidrocarboneto
9,50	4,40	ciclopentenodione	759	0,11	se	-	cetona
10,00	4,17	2-metil-2- ciclopentenona-1	915	0,70	915	915 ¹¹³	cetona
10,17	4,20	1-(2-furanil) etanona	886	0,60	920	923 ¹⁶¹	cetona
10,17	5,86	diidro-2(3H)- furanona	915	0,30	920	915 ¹⁶²	cetona
10,33	4,95	ácido pentinoico	757	0,36	se	-	hidrocarboneto
10,33	6,02	furanona	947	9,77	se	-	cetona

Tabela 13: (cont)

¹ t _R (min)	² t _R (s)	Composto	Similaridade	Área (%)	LTPRI	LTPRI (Ref)	Grupo químico
10,50	4,58	2-hidróxi-2-ciclopentenona-1	889	4,21	930	926 ¹⁴²	cetona
10,83	4,04	C ₃ ciclopentano	752	0,11	se	-	hidrocarboneto
11,67	3,43	1-etil-4metil-benzeno	864	0,08	965	960 ¹⁴⁸	hidrocarboneto
11,67	4,53	pentanodiona	870	0,80	se	-	cetona
11,83	4,84	5-metil-2-furancarboxaldeído	869	0,55	970	967 ¹⁶⁵	aldeído
12,00	5,07	3-metil-2-ciclopentenone-1	914	0,45	975	973 ¹¹³	cetona
12,33	3,26	ácido hexanoico	894	0,13	se	-	ác, carboxílico
12,33	4,38	fenol	952	0,82	985	981 ¹⁵⁷	fenol
12,33	6,16	3-metil-2(5H)-furanona	908	1,22	985	989 ¹⁴⁴	cetona
12,83	4,80	C ₂ -ciclopentenona	844	0,18	se	-	cetona
13,00	5,63	C1 -imino-perhidro-oxazina	737	2,68	se	-	nitrogenado
13,17	5,58	C ₂ diidro furanona	853	0,41	se	-	cetona
13,83	5,66	C ₁ diidro piranona	744	0,48	se	-	cetona
14,50	5,33	2,3-dimetil-2-ciclopentenona-1	792	0,38	1042	1040 ¹⁶⁸	cetona
14,67	4,86	indeno	754	0,05	1046	1045 ¹⁴⁶	hidrocarboneto
14,67	5,38	2-hidróxi-benzaldeído	770	0,04	1046	1049 ¹⁸⁴	aldeído
15,00	7,34	4-metil-2(5H)-furanona	917	2,00	1054	1052 ¹⁴²	cetona
15,17	4,83	2-metil-fenol	907	0,50	1058	1054 ¹²⁰	fenol
15,67	5,64	1-fenil-etanona	838	0,05	1071	1071 ¹⁶⁰	cetona
16,00	4,92	4-metil-fenol	947	1,05	1079	1077 ¹⁶²	fenol
16,17	5,75	C ₂ ciclopentenona	864	0,08	se	-	cetona
16,33	6,93	C ₁ hexenona	834	0,42	se	-	cetona
16,50	5,57	2-metóxi-fenol	956	9,12	1092	1091 ¹¹³	fenol

Tabela 13: (cont)

¹ t _R (min)	² t _R (s)	Composto	Similaridade	Área (%)	LTPRI	LTPRI (Ref)	Grupo químico
16,50	5,97	C ₂ hidróxi furanona	780	0,22	se	-	cetona
16,50	6,02	hidróxi-funaril- etanona	859	0,50	se	-	cetona
17,33	4,60	C ₂ metóxi- benzeno	881	0,05	se	-	éter
17,33	5,14	2-metil-benzofurano	743	0,05	1111	1109 ¹⁴⁶	furano
17,33	5,22	2,5-dimetil-fenol	764	0,12	1111	1108 ¹⁴⁶	fenol
17,67	7,14	C ₂ furanona	826	0,13	se	-	cetona
17,83	5,49	C ₂ hidróxi- ciclopentenona	884	0,13	se	-	cetona
17,83	6,22	(hidróxi-metil)- piranona	886	0,26	se	-	cetona
18,33	8,62	acetil-diidro furanona	853	0,19	se	-	cetona
18,67	5,11	2-etil-fenol	816	0,08	1141	1138 ¹⁴⁶	fenol
19,17	5,18	2,4-dimetil- fenol	916	0,84	1152	1151 ¹⁴⁶	fenol
19,50	5,71	hidróxi-metil- benzaldeído	795	0,06	se	-	aldeído
19,83	6,15	diidróxi- benzaldeído	853	0,12	se	-	aldeído
20,00	5,26	etil-fenol	900	0,43	1170	1171 ¹⁴⁶	fenol
20,33	5,63	C ₁ metóxi-fenol	880	0,34	se	-	fenol
21,00	5,80	benzenodiol	908	5,61	se	-	álcool
21,17	5,59	3,4-dimetil-fenol	786	0,14	1196	1193 ¹²³	fenol
22,00	5,38	4,7-dimetil- benzofurano	745	0,05	1215	1220 ¹⁷⁵	furano
22,67	5,30	3-(1-metiletil)-fenol	824	0,10	1231	1229 ¹⁷³	fenol
23,00	6,07	dimetóxy-tolueno	849	0,12	se	-	éter
23,50	5,78	4-hidróxi-2-metil-1- fenil-etanona	720	0,05	1250	1254 ¹⁷⁴	cetona
24,83	5,72	4-etil-2-metóxi-fenol	946	2,76	1281	1282 ¹²⁰	fenol

Tabela 13: (cont.)

¹ t _R (min)	² t _R (s)	Composto	Similaridade	Área (%)	LTPRI	LTPRI (Ref)	Grupo químico
24,83	7,91	di-hidro-indenona	896	0,08	se	-	cetona
26,33	6,30	4-vinil-2- metóxi-fenol	897	0,38	1315	1315 ¹⁸⁵	fenol
28,50	5,70	C ₃ metóxi-fenol	947	1,22	se	-	fenol
30,00	8,25	4-hidróxi-3-metóxi- benzaldeído	958	2,31	1400	1400 ¹⁵¹	aldeído
30,33	6,32	4-(1-propenil)-2- metóxi-fenol (Z)	929	0,85	1408	1407 ¹⁵²	fenol
32,00	6,56	4-(1-propenil)-2- metóxi-fenol	943	2,64	1450	1447 ¹⁸⁵	fenol
33,50	8,20	(hidróxi-metóxi- fenil)-etanona	896	2,99	se	-	cetona
33,67	9,68	1,6-anidro- α -D- glucopiranosose	829	2,23	1492	1491 ¹⁵³	açúcar
35,33	8,07	(hidróxi-metóxi- fenil)-propanona	851	2,64	se	-	cetona
37,33	7,79	(hidróxi-metóxi- fenil)-etanona	748	0,54	se	-	cetona

(-) identificado por similaridade de espectro; LTPRI_(Ref): Índice de retenção linear com temperatura programada obtido da literatura; LTPRI: Índice de retenção linear com temperatura programada obtido experimentalmente; C_x – cadeia carbônica com x carbonos. .

Tabela 14: Compostos tentativamente identificados por GC×GC/TOFMS para o bio-óleo de *Picea abies* produzido por pirólise rápida catalítica em leite fluidizado (amostra CP #3). As condições cromatográficas se encontram descritas no item 3.7.

¹ t _R (min)	² t _R (s)	Composto	Similaridade	Área (%)	LTPRI	LTPRI (Ref)	Grupo químico
7,00	2,17	(<i>E,E</i>)-1,3,5-heptatrieno	861	0,10	785	781 ¹⁶⁹	hidrocarboneto
7,00	2,43	tolueno	932	2,54	785	784 ¹⁴⁰	hidrocarboneto
7,00	2,53	(<i>E</i>)-2-pental	763	0,02	785	787 ¹⁸⁶	aldeído
7,00	2,90	amida monossubstituída	767	0,27	se	-	nitrogenado
7,17	3,49	propanodiol	876	0,31	se	-	álcool
7,33	3,05	ciclopentanona	914	0,54	800	797 ¹⁶⁷	cetona
7,67	3,31	2-furaldeído	925	0,32	815	815 ¹⁵⁸	aldeído
8,08	3,53	2,5-furanodiona	743	0,07	835	830 ¹⁸⁷	cetona
8,17	3,62	furfural	962	1,92	838	835 ¹⁶⁷	aldeído
8,17	3,82	2-ciclopentenona-1	918	10,07	838	835 ¹⁴¹	cetona
8,83	2,96	<i>p</i> -xileno	953	7,41	869	869 ¹¹⁷	hidrocarboneto
8,92	3,83	acetilóxi- propanona	862	0,02	se	-	cetona
9,00	3,90	C ₁ furanona	861	0,23	se	-	cetona
9,50	3,18	<i>o</i> -xileno	944	1,10	900	898 ¹⁴¹	hidrocarboneto
9,50	4,39	ciclopentenodione	865	0,20	-	-	cetona
10,00	4,17	2-metil-2- ciclopentenona-1	944	1,52	915	920 ¹¹⁹	cetona
10,17	3,83	metóxi-benzeno	856	0,05	920	920 ¹⁴⁷	éter
10,33	5,77	diidro-2 (3H)-furanona	893	0,09	925	922 ¹⁸⁸	cetona
10,50	4,53	hidróxi- ciclopentenona	890	0,63	se	-	cetona
11,00	5,61	furanona	890	0,30	se	-	cetona
11,33	3,37	propil-benzeno	885	0,10	955	952 ¹⁴⁸	hidrocarboneto
11,67	3,45	1-etil-4- metil-benzeno	939	1,31	965	962 ¹⁵⁰	hidrocarboneto
11,83	4,85	5-metil-2- furancarboxaldeído	858	0,15	970	967 ¹⁴⁴	aldeído
12,00	5,06	3-metil-2- ciclopentenona-1	948	0,51	975	973 ¹¹³	cetona

Tabela 14: (cont)

¹ t _R (min)	² t _R (s)	Composto	Similaridade	Área (%)	LTPRI	LTPRI (Ref)	Grupo químico
12,33	4,38	fenol	961	5,60	985	980 ¹¹⁷	fenol
12,33	6,16	3-metil-2 (5H)-furanona	814	0,26	985	989 ¹⁴⁴	cetona
12,67	3,73	1,2,3-trimetil- benzeno	953	2,19	995	996 ¹⁴⁸	hidrocarboneto
12,83	4,63	benzofurano	891	1,26	1000	996 ¹⁴⁶	furano
13,00	5,60	C1 -imino-perhidro- oxazina	703	0,52	se	-	nitrogenado
13,67	4,44	1-metóxy-4- metil-benzeno	856	0,08	1021	1019 ¹⁸⁹	éter
13,83	4,02	1,2,3-trimetil- benzeno	857	0,03	1025	1023 ¹⁴⁸	hidrocarboneto
14,00	4,20	C ₃ benzeno	901	0,19	se	-	hidrocarboneto
14,17	5,21	(hidróxi-metil)- ciclopentenona	856	0,26	se	-	cetona
14,33	4,47	indano	888	2,13	1038	1036 ¹⁴⁶	hidrocarboneto
14,33	5,83	2-ciclohexenodiona-1,4	781	0,10	1038	1032 ¹⁶⁷	cetona
14,67	4,90	indeno	850	0,81	1046	1045 ¹⁴⁶	hidrocarboneto
14,67	5,28	C ₂ ciclopentenona	806	0,24	se	-	cetona
14,67	5,40	2-hidróxi- benzaldeído	886	0,04	1046	1049 ¹⁸⁴	aldeído
14,67	5,60	fenil-acetaldeído	897	0,05	1046	1047 ¹²⁴	aldeído
15,00	3,82	4-propil-1- metil-benzeno	873	0,19	1054	1053 ¹⁹⁰	hidrocarboneto
15,17	4,85	2-metil-fenol	954	1,87	1058	1055 ¹⁴⁶	fenol
15,67	5,45	2-metil- benzaldeído	846	0,05	1071	1067 ¹⁶⁹	aldeído
16,00	4,96	3-metil-fenol	955	2,36	1079	1077 ¹⁹¹	fenol
16,17	4,37	2-metil-2,3- diidro-1H-Indeno	897	0,48	1083	1082 ¹⁵⁰	hidrocarboneto
16,17	5,69	4-metil- benzaldeído	843	0,25	1083	1080 ¹⁹²	aldeído
16,33	6,93	C ₁ hexenona	821	0,12	se	-	cetona

Tabela 14: (cont)

t_{R1} (min)	t_{R2} (s)	Composto	Similaridade	Área (%)	LTPRI	LTPRI (Ref)	Grupo químico
16,50	5,59	2-metóxi-fenol	954	2,40	1092	1092 ¹²²	fenol
16,50	5,98	2,5-dimetil-4- hidróxi-3(2H)-furanona	766	0,05	1092	1096 ¹⁷⁹	cetona
17,33	4,62	C ₂ metóxi-benzeno	905	0,12	se	-	éter
17,33	5,18	2-metil-benzofurano	902	1,76	1111	1109 ¹⁴⁶	furano
17,33	5,36	1,2,4,5-tetrametil- benzeno	775	0,14	1111	1110 ¹⁴⁸	hidrocarboneto
17,83	6,22	C ₁ hidróxi-piranona	847	0,06	se	-	cetona
18,33	4,59	C ₄ benzeno	920	0,19	se	-	hidrocarboneto
18,67	4,79	5-metil-2,3-diidro -1H-indeno	920	0,96	1141	1137 ¹⁵⁰	hidrocarboneto
18,67	5,12	2-etil-fenol	874	0,18	1141	1138 ¹⁴⁶	fenol
19,00	5,26	C ₁ indeno	886	2,62	se	-	hidrocarboneto
19,00	6,13	1,2-dimetóxi- benzeno	742	0,02	1148	1148 ¹⁹³	éter
19,17	5,22	2,5-dimetil-fenol	840	1,98	1152	1151 ¹⁴⁶	fenol
19,67	5,22	1,2,3,4-tetrahidro- naftaleno	685	0,03	1163	1163 ¹⁵⁰	hidrocarboneto
19,67	5,63	1,2-diidro- naftaleno	889	0,06	1163	1166 ¹⁴⁶	hidrocarboneto
20,00	5,27	etil-fenol	924	0,83	1170	1171 ¹⁴⁶	fenol
20,33	5,63	C ₁ metóxi-fenol	887	0,24	se	-	fenol
20,50	5,51	2,3-dimetil-fenol	845	0,12	1181	1181 ¹⁴⁶	fenol
20,50	6,23	naftaleno	928	3,40	1181	1180 ¹⁴⁷	hidrocarboneto
20,67	5,44	2-(1-metiletil)-fenol	773	0,02	1185	1184 ¹⁷¹	fenol
21,00	5,86	4-metil-2- metóxi-fenol	909	3,49	1193	1193 ¹⁹⁴	fenol
21,17	5,60	3,4-dimetil-fenol	862	0,31	1196	1193 ¹⁴⁶	fenol
21,33	5,33	C ₂ benzofurano	868	0,18	se	-	furano
21,50	5,47	2,4,6-trimetil -fenol	756	0,11	1204	1204 ¹⁵⁰	fenol
22,00	5,39	4,7-dimetil- benzofurano	883	0,87	1215	1220 ¹¹⁹	furano

Tabela 14: (cont)

t_{R1} (min)	t_{R2} (s)	Composto	Similaridade	Área (%)	LTPRI	LTPRI (Ref)	Grupo químico
22,00	5,58	benzenodiol	892	0,25	se	-	álcool
22,67	5,78	C ₃ fenol	804	0,04	se	-	fenol
23,00	6,07	dimetóxitolueno	862	0,09	se	-	éter
23,83	5,39	C ₂ indeno	933	1,32	se	-	hidrocarboneto
23,83	5,68	4-(2-propenil)- -fenol	799	0,02	1258	1254 ¹⁵⁷	fenol
24,00	5,73	1,4-dimetóxi- 2-metil-benzeno	775	0,03	1262	1260 ¹⁸³	éter
24,33	5,62	C ₃ fenol	884	0,13	se	-	fenol
24,83	5,75	4-etil-2- metóxi-fenol	942	2,64	1281	1282 ¹²⁴	fenol
25,25	5,63	5-metil-2- (1-metiletil)-fenol	785	0,13	1290	1290 ¹⁹⁵	álcool
25,33	6,34	2-metil-naftaleno	747	2,16	1292	1290 ¹⁴⁸	hidrocarboneto
26,00	5,81	C ₁ benzenodiol	891	0,47	se	-	álcool
26,17	5,47	C ₂ tetraidro naftaleno	773	0,26	se	-	hidrocarboneto
26,33	6,31	4-vinil-2- metóxi-fenol	928	0,50	1315	1314 ¹²⁵	fenol
27,50	6,64	diidro-indenol	917	0,25	se	-	fenol
28,17	6,12	4-(2-propenil)-2- metóxi-fenol	936	1,44	1358	1358 ¹⁴⁹	fenol
28,17	7,21	indenol	875	0,75	se	-	fenol
28,67	5,43	C ₃ indeno	859	0,19	se	-	hidrocarboneto
28,67	5,63	C ₃ metóxi-fenol	966	1,29	se	-	fenol
29,00	6,67	1,1'-bifenil	879	0,07	1377	1377 ¹⁵⁰	hidrocarboneto
29,50	6,33	1-etil-naftaleno	920	0,41	1388	1384 ¹⁴⁸	hidrocarboneto
30,00	6,30	2,6-dimetil-naftaleno	935	1,56	1400	1400 ¹⁵⁰	hidrocarboneto
30,00	8,25	4-hidróxi-3- metóxi-benzaldeído	959	1,58	1400	1400 ¹⁵¹	aldeído
30,67	6,45	1,6-dimetil-naftaleno	875	0,11	1417	1420 ¹⁵⁰	hidrocarboneto
31,50	6,57	1,4-dimetil-naftaleno	886	0,09	1438	1436 ¹⁵⁰	hidrocarboneto
32,00	6,71	(E)-4-(1-propenil)- 2-metóxi-fenol	898	1,52	1450	1449 ¹⁵²	fenol

Tabela 14: (cont)

¹ t _R (min)	² t _R (s)	Composto	Similaridade	Área (%)	LTPRI	LTPRI (Ref)	Grupo químico
32,33	6,54	4-(1-propenil)- 2-metóxi-fenol	834	0,11	1458	1459 ¹⁷⁷	fenol
32,50	7,17	diidro naftalenol	825	0,11	se	-	hidrocarboneto
32,58	6,84	C ₃ metóxi-fenol	856	0,43	se	-	fenol
33,50	6,18	1-propil-naftaleno	682	0,06	1488	1490 ¹⁹⁶	hidrocarboneto
33,67	6,69	4-metil-1,1'- bifenil	865	0,02	1492	1492 ¹⁵⁰	hidrocarboneto
34,00	6,24	C ₃ naftaleno	896	0,31	se	-	hidrocarboneto
34,17	9,33	NI	872	1,64	se	-	açúcar
34,50	7,47	dibenzofurano	788	0,08	1513	1513 ¹⁵⁰	furano
35,00	8,14	2-naftalenol	882	0,19	1525	1525 ¹⁴⁶	hidrocarboneto
35,33	8,04	(hidróxi-metóxi- fenil)-propanona	819	0,98	se	-	cetona
37,00	7,88	fluoreno	844	0,02	1575	1579 ¹⁵⁰	hidrocarboneto
37,00	8,26	C ₃ hidróxi-metóxi -fenol	763	0,35	se	-	fenol
37,33	7,79	hidróxi-metóxi-fenil -etanona	778	0,48	se	-	cetona
44,50	9,20	antraceno	862	0,06	1785	1786 ¹⁴⁸	hidrocarboneto

(-) identificado por similaridade de espectro; LTPRI_(Ref): Índice de retenção linear com temperatura programada obtido da literatura; LTPRI: Índice de retenção linear com temperatura programada obtido experimentalmente; C_x – cadeia carbônica com x carbonos.